

TARTU ÜLIKOOL
Loodus ja- täppisteaduste valdkond
Keemia instituut

Mari Kass

**Analüüsimetoodika väljatöötamine kolme lantanoidi
lahutusprotsessi monitoorimiseks**

Keemia bakalaureusetöö (12 EAP)

Juhendajad: Koit Herodes
Dotsent

Irja Helm
Teadur

Tartu 2017

INFOLEHT

Analüüsimetoodika väljatöötamine kolme lantanoidi lahutusprotsessi monitoorimiseks

Lantanoididel on mitmeid kõrgtehnoloogilisi rakendusi, kuid nende metallide saamine puhtal kujul on keeruline protsess, millele otsitakse alternatiive. Ainete eraldamisprotsessi väljatöötamise eelduseks on sobiva analüüsimeetodi olemasolu. Käesoleva töö eesmärgiks oligi kolme lantanoidi (samaarium, euroopium, gadoliinium) lahutusprotsessi monitoorimiseks sobiva analüüsimetoodika väljatöötamine. Mudelprotsessiks võeti nimetatud lantanoidide segu kromatograafiline lahutamine ning analüüsiks katsetati LIBS, XRF, ICP-MS ja UV-Vis meetodeid.

Töö tulemusena optimeeriti elueerimisega paralleelselt kasutatav lihtne, kiire ja stabiilne UV-Vis fotomeetriaal baseeruv analüüsimetoodika lahutusprotsessi jälgimiseks arsenazo III reagentiga. Arendatud metoodika on sobilik lahutuse jooksvaks analüüsiks. Vajadusel on võimalik täpsemaid analüüse läbi viia ICP-MS meetodiga.

Märksõnade loend: lantanoidid, REE, UV-Vis spektroskoopia, arsenazo III.

CERCS: P300 analüütiline keemia

Developing a Method for Monitoring the Separation Process of Three Lanthanides

Lanthanides have a number of different high-tech uses, but their production in pure form is a difficult process, for which alternatives are sought. For developing a separation method, a suitable analysis method is needed. Therefore, the aim of this study was to develop a suitable method for monitoring the separation of three lanthanides (samarium, europium, gadolinium). For that matter, a chromatographic model separation for the three lanthanides was carried out and a number of methods – LIBS, XRF, ICP-MS, UV-Vis – were tested.

As a result, a simple, stable and fast at-line method based on UV-Vis photometry was optimized for monitoring the separation process with arsenazo III complexing agent. The developed method is suitable for at-line analysis. If needed, more selective analysis can be carried out with ICP-MS analysis.

Key words: lanthanides, REE, UV-Vis spectroscopy, arsenazo III.

CERCS: P300 analytical chemistry

SISUKORD

1	SISSEJUHATUS	4
2	KIRJANDUSE ÜLEVAADE	5
2.1	Lantanoidid	5
2.2	Lantanoidide kasutamine ja olulisus	5
2.3	Lantanoidide üksteisest eraldamine	6
2.3.1	Vedelikeystraktsioon	6
2.3.2	Ioonvahetusel ja kompleksimoodustumisel põhinevad kromatograafilised meetodid	7
2.3.3	Keemiline eraldamine	8
2.4	Analüüsimeetodid eraldamise protsessi jälgimiseks	9
2.4.1	Ultravioletse ja nähtava kiirguse spektroskoopia (UV-Vis)	9
2.4.2	UV-Vis komplekseeriva reagentiga	10
2.4.3	Induktiivsidestatud plasma-massispektromeetria (ICP-MS)	12
2.4.4	Röntgenfluorestsentspektroskoopiline analüüs (XRF)	13
2.4.5	Laser-indutseeritud plasmaspektroskoopia (LIBS)	14
3	EKSPERIMENTAALNE OSA	16
3.1	Kasutatud aparatuur	16
3.2	Kasutatud kemikaalid	17
4	TULEMUSED JA ARUTELU	19
4.1	Lantanoidide segu lahutamine	19
4.2	UV-Vis analüüs otse lahustest	21
4.3	UV-Vis analüüs arsenazo III meetodiga	23
4.4	ICP-MS analüüs	28
4.5	XRF analüüs	29
4.6	LIBS analüüs	31
4.7	Analüüsimeetodite võrdlus	32

5	KOKKUVÕTE	34
6	SUMMARY	35
7	KASUTATUD KIRJANDUS	36
8	TÄNUAVALDUSED	39
9	LISAD	40

1 SISSEJUHATUS

Lantanoidid omavad tänapäeva maailmas aina tähtsamat rolli. Neil on erilisi optilisi, magnetilisi, elektrilisi ja katalüütilisi omadusi, mille tõttu on nad tihti oma rakendustes asendamatud. Lantanoidid on kasutusel väga erinevates eluvaldkondades, näiteks rahatähtede turvaelementides, värviliste klaaside koostises ja tuumareaktorite kaitsevarrastes. Aina enam leiavad need rakendust ka paljudes uutes tehnoloogiates, sealhulgas nutiseadmete erinevates komponentides, elektriautode akudes, valgusseadmete ja ülitugevate magnetite koostises ning katalüsaatoritena sõidukite heitgaaside kahjutuks muutmisel.

Erinevate tehnoloogiate arendamisel ja tootmise suurenemisel kasvab ka tarbitavate lantanoidide vajadus. Nende keemiliste omaduste suure sarnasuse tõttu on neid üksteisest aga küllaltki keerukas eraldada, mistõttu võivad puhaste lantanoidide ühendite hinnad olenevalt elemendist olla väga kõrged.

Kuna nõudlus puhaste lantanoidide järele aina kasvab, oleks tarvis leida lihtne ja kiire meetod nende tööstuslikuks lahutamiseks. Praegu on kasutuses mitmeid erinevaid meetodeid, kuid neil kõigil on oma puudused, mille tõttu on tootmine siiani kallis ja väheefektiivne. Seetõttu on pikemas perspektiivis eesmärgiks sobiva lahutusmeetodi väljatöötamine. Kuna aga lahutusmeetodi efektiivsust tuleb hinnata sobiva analüüsimeetodiga, siis keskenduti käesolevas töös just selle leidmisele.

Käesoleva töö eesmärgiks on välja töötada sobiv meetod lantanoidide lahutusprotsessi monitoorimiseks ja selle efektiivsuse hindamiseks. Monitoorimise metoodikat arendatakse kolme lantanoidi segu - samaariumi, euroopiumi ja gadoliiniumi – eraldamise jälgimiseks. Pärast monitoorimisprotsessi väljatöötamist on võimalik edasi tegeleda metallide lahutamise protsessi arendamisega.

2 KIRJANDUSE ÜLEVAADE

2.1 Lantanoidid

Lantanoidideks nimetatakse perioodilisustabeli 6. perioodi keskel paiknevat elementide rühma lantaanist luteetsiumini. Lantanoidid on erilised seetõttu, et nende kahe välimise elektronkihi konfiguratsioonid on praktiliselt kõigil rühma elementidel ühesugused ning seepärast on lantanoidid keemilistelt omadustelt üksteisele väga sarnased. Nimelt on lantanoidide elektronkonfiguratsioon enamikul juhtudel väljendatav kujul $[\text{Xe}]4f^n5d^06s^2$ ning liikudes perioodis vasakult paremale lisandub elektron enamasti 4f-kihti (esineb fluktuatsioone), jättes kõrgema energiaga 5d ja 6s kihtide konfiguratsioonid muutumatuks.[1] Kõigil lantanoididel on olemas kolmevalentne olek [2], mõnel on ühendites võimalik ka kahe- või neljavalentse oleku esinemine. [3]

Looduses leiduvad lantanoidid maakides tihti seguna koos sarnaste keemiliste omadustega ütriumi ja skandiumiga ning seega nimetatakse neid ühiselt haruldasteks muldmetallideks (*rare earth elements* ehk REE). Maakoos on haruldaste muldmetallide sisaldus keskmine, kuid keemiliste omaduste sarnasuse tõttu on nende üksteisest eraldamine vaevarikas ning ajakulukas protsess, mis tingib ka nende sellise nimetamise. [4]

Peamised lantanoidide allikad on mineraalid bastnesiit, monatsiit ja ksenotiim. Suurimad teadaolevad leiualad on Hiinas, Brasiilias ja Venemaal [5] kuid ka Eestis on aluspõhjakiivimitest fosforiidis neid leida. Euroopiumi on Kirde-Eesti tööstuspiirkonnas kõrgendatud ja anomaalsetes kogustes (geoloogia terminite järgi) võrreldes maakoore keskmise sisaldusega. Samuti on meil nii samaariumi kui ka gadoliiniumi rohkem kui maakoos keskmiselt. [6]

2.2 Lantanoidide kasutamine ja olulisus

Lantanoide kasutatakse väga erinevates valdkondades, millest tähtsamad on elektroonika-, metalli- ja klaasitööstus ning meditsiin. Kõige enam kasutatakse lantanoide metalli- ja klaasitööstuses. Metallisulamitele lisamisel täiustavad lantanoidide nende omadusi, näiteks vähendab tseeriumilisand terase külmarabedust ning on omal kohal ka lennukite kergete ja tugevate osade valmistamisel. Lantanoidide heade ferromagneetiliste omaduste tõttu saab neid rakendada ülitugevate magnetite koostises. Magnetite valmistamisel kasutatakse põhiliselt neodüümi, kuid vähemtähtsad ei ole ka samaarium ja gadoliinium. Lantanoide kasutatakse

klaasides lisanditena, sest need muudavad klaasid vastupidavamaks erinevate kiirguste suhtes, samuti on nendega võimalik saada eri värvusega klaase. Praseodüümi ühendeid sisaldavad klaasid neelavad UV-kiirgust ning leiavad seetõttu kasutust keevitamismaskides. Samaariumoksiidi sisaldav klaas aga neelab infrapunast kiirgust. Teleriekraanides värvuste tekitamiseks on luminofooride koostises mitmeid lantanoide, samuti on need olulised arvutite mäluseadmete komponentidena. Oma heade neutronhaarde omaduste tõttu kasutatakse lantanoide ka tuumareaktorite kontrollvarrastes - näiteks ütriumi, euroopiumi ja gadoliiniumi. Lantanoidide katalüütilised omadused kasutatakse ära autode gaasipuhastusseadmeis väljutatavate heitgaaside kahjutuks muutmisel. [1]

Töös lähemalt uuritavatel elementidel on mitmeid erinevaid ja erilisi kasutusalasid, mille tõttu nende uurimine ja lahutamine pakub suurt huvi. Euroopiumi eri vorme kasutati nende luminesentsomaduste tõttu kineskoopitelerites ja nüüd leiavad need kasutust ka uuemates lame- ja plasmaekraanidega seadmetes punase ja sinise värvuse tekitamiseks [3]. Samuti kasutatakse euroopiumi aina enam valgustite koostises, et saada naturaalsema valgusega ja energiat säästvamaid LED-valgusteid [7]. Levinuimat ühendit Eu_2O_3 kasutatakse tuumareaktorite keraamilistes kaitsekatetes [4]. Lisaks leiavad euroopiumiühendid kasutust biokeemilistes uuringutes FRET-ülekannete (Försteri resonantsenergia ülekandel baseeruvate) fluorofooride doonorina [3]. Samaariumi kasutatakse põhiliselt ferromagneetilistes sulamites ja magnetites. Gadoliiniumi kasutatakse luminofoorides punaka kiirguse tekitamiseks, samuti tuumaenergeetikas reaktorite kontrollvarraste koostises. [4] Meditsiinis kasutatakse gadoliiniumit kontrastaine koostises näiteks magnetresonantstomograafia analüüsides [3].

2.3 Lantanoidide üksteisest eraldamine

Lantanoidide eraldamiseks on kasutatud mitmeid erinevaid meetodeid. Lantanoidide lahutamise protsesse on klassifitseeritud vedelikekstraktsioonil, ioon-vahetusel ja keemilisel eraldamisel baseeruvateks meetoditeks [3]. Lantanoidide keemiliste omaduste suure sarnasuse tõttu on ka tänapäeval üksiku lantanoidi segust eraldamine keerukas ja aeganõudev protsess.

2.3.1 Vedelikekstraktsioon

Vedelikekstraktsiooni puhul on oluline lantanoidide komplekside erinev lahustuvus veefaasis. Nimelt lahutatakse lantanoide, kasutades mittepolaarset orgaanilist lahustit ja polaarset lahustit vett. Üksteises mittelahustuvad vedelikud raputatakse segamini ning kihtide taastekkimisel need eraldatakse teineteisest, seejärel eraldatakse orgaanilisest kihist happe abil lantanoidid.

Orgaaniline lahusti läheb uuesti ringlusesse, veekihist aga jätkub lantanoidide eraldamine eelnevalt kirjeldatud protsessi abil. [3] Orgaanilise faasi moodustab enamasti petrooleum, milles on orgaaniline kompleksimoodustaja, mis lantanoidid seob ja orgaanilisse faasi toob. Kompleksimoodustajana kasutatakse näiteks tri-n-butüülfosfaati (TBP) [8] ja di-(2-etiülheksüül)-fosfaati (HDEHP) [3,8].

Kuna perioodilisustabelis kõrvutipaiknevate elementide ioonid lahutuvad üksteisest halvasti, on piisavalt puhta produkti saamine aeganõudev - selleks on tarvis läbi viia üle tuhande ekstraheerimise. Meetod on kasutusel tööstuslikuks lahutamiseks, saadava produkti puhtus on 99,9%, mis on sobiv kemikaalide tavakasutuseks. [3]

Meetodi negatiivseks pooleks on peale ajakulu ka suure hulga ohtlike jäätmete tekitamine. Nimelt on kasutatavad orgaanilised reagentid keskkonnohtlikud ning nende käitlemine tekitab omaette probleemi. Seega tuleks sellise lahutusmeetodi kasutamise jätkamisel leida säästvamad ja keskkonnasõbralikumad alternatiivid praegustele reagentidele. [9]

2.3.2 Ioonvahetusel ja kompleksimoodustumisel põhinevad kromatograafilised meetodid

Ioonvahetuskromatograafia puhul lahutatakse ioone nende laengu ja hüdraatunud iooni raadiuse alusel [3]. Metallide ioonkromatograafiliseks lahutamiseks kasutatakse statsionaarseid faase, mille pinnale on seotud anioonne rühm (katioonvaheti). Mobiilses faasis olevad metalliioonid interakteeruvad elektrostaatilise vastasmõju toimele katioonvaheti pinnaga ja nende liikumine pidurdub. Seejuures kõrgema laenguga ioon asendab madalama laenguga iooni ning samalaenguliste ionide puhul asendab suurema raadiusega ioon väiksema raadiusega iooni. Asendamine toimub massitoimeseaduse alusel. [10]

Kuna ioonvaheti ja erinevate REE-ioonide vastasmõjud on sarnased, ei ole ainult ioonvaheti kasutamine lantanoidide lahutamiseks kuigi efektiivne. Lahutuse parandamiseks on kasutatud mõnda REE-dega kompleksi moodustavat reagenti. Komplekseerivat reagenti saab lisada nii eluenti kui siduda kolonni statsionaarsesse faasi. REE-dega tekkivate komplekside stabiilsuste suuremate erinevuste tõttu on sel moel suudetud lahutusprotsessi efektiivsemaks muuta. [10] Komplekseerivate reagentidena on eluendile lisatud näiteks sidrunhapet, hüdroksüetüleendiamiintriatsetaati (HEDTA), etüleendiamiintetraatsetaati (EDTA), nitriloäädikhapet (NTA) [2], karboksüülhappeid [8]. Kolonni statsionaarsesse faasi seotud komplekseeriva reagentina on kasutatud HDEHP-d [11].

Meetodi negatiivseks küljeks on asjaolu, et see ei ole sobilik kõrge kontsentratsiooniga lahuste lahutamiseks, sest sel juhul kipuvad piigid kattuma. Lisaks on meetod suuremahulise lahutamise jaoks aeglane, seega ei ole meetod tööstuslikuks lahutamiseks parim variant. Küll aga onioonvahetus sobilik puhastamisprotsessi lõppfaasiks, et saada ülipuhtaid (99,999% puhtusega) lantanoidide kasutamaks neid elektroonikas või spektroskoopias. [3]

Teisalt oleksioonvahetuskromatograafia võrreldes solventekstraktsiooniga tööstuslikuks lahutamiseks mitmetel põhjustel eelistatav variant. Nimelt on protsessi võimalik taandada ühele etapile [12], lisaks on protsess keskkonnasõbralikum nii tekkivate jääkide mõju kui koguse poolest. Seetõttu on meetodi arendamine tööstusliku lahutamise jaoks arendustöö atraktiivne suund. Protsessi on püütud efektiivsemaks muuta, kuid seni pole soovitud tulemusi veel saavutatud [11].

2.3.3 Keemiline eraldamine

Keemilise eraldamise puhul kasutatakse ära mõnede lantanoidide ebatavalisemaid oksüdatsiooniastmeid [3]. REE-d esinevad vesilahustes kolmevalentsete ioonidena, kuid Sm, Eu, Tm ja Yb on võimalik redutseerida ka kahevalentseks. Nende seast on kõrgeim redokspotensiaal Eu^{3+} ioonil ning seetõttu kasutataksegi meetodit põhiliselt Eu^{3+} selektiivseks redutseerimiseks teisi REE-sid sisaldavast lahusest. [14]

Eu^{3+} redutseerimiseks on kasutatud mitmeid eri meetodeid: fotokeemilist, radiokeemilist, elektrokeemilist ja keemilist redutseerimist tsingi või tsink-amalgaamiga. Kõige enam kasutataksegi neist keemilise redutseerimise meetodeid. [15]

Redutseerimine peab toimuma mitteoksüdeerivas keskkonnas, seega on tarvis lahusest hapnik välja tõrjuda mõne inertgaasiga ning ka lahuse kohale inertgaasi keskkond tekitada. Selleks on kasutatud nii lämmastikku [15] kui argooni [16].

Peale redutseerimist saab Eu^{2+} eraldada mitmeti: sadestades soolana, solventekstraktsiooniga,ioonvahetuskromatograafiaga [17]. Seejuures tuleb silmas pidada, et vedelik ei puutuks enne iooni eraldamist kokku õhuhapnikuga.

Meetodi puuduseks on võrreldesioonvahetuskromatograafiaga mitmete erinevate protsesside läbiviimise vajadus produkti kättesaamiseks, see muudab protsessi aga keerukamaks. Lisaks tekitab probleeme ka eraldatava iooni tagasioksüdeerumine, mis vähendab protsessi saagist. [16,18]

2.4 Analüüsimetodid eraldamise protsessi jälgimiseks

Käesolevas töös katsetatava eraldamisprotsessi tulemusena saadakse kolonnist läbivoolutatud fraktsioonid, mille lantanoidide (Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+}) sisaldust on tarvis määrata. Kogutud fraktsioonide kontsentratsioonid jäävad vahemikku 0,1...5 ppm. Seega peab meetod olema sobilik lantanoidide määramiseks ning selle määramispiir peab olema piisavalt madal. Proovide rohkuse tõttu peaks meetod olema ka suhteliselt kiire ja sobiv lahuse kujul proovi analüüsimiseks.

Selliste proovide analüüsiks võivad sobilikuks osutada mitmed erinevad meetodid. Antud töös on katsetatud XRF, UV-Vis, LIBS, ICP-MS meetodeid. Sobivad võiksid olla ka AAS, HPLC, ICP-AES meetodid, kuid erinevate asjaolude tõttu neid läbi ei proovitud. Nimelt ei olnud AAS jaoks sobivat lampi ning selle soetamine on piisavalt kulukas, et esialgu katsetada teiste meetodite sobivust. HPLC meetodi jaoks oli vajalik spetsiifiline solvent α -hüdoksüisobutüürhape (α -HIBA), millega kaasneb vajadus ka süsteem sellega tasakaalustada. Kuna tasakaalustumine ja ka analüüs on aeglased, siis muudab see operatiivsete analüüsitulemuste saamise võimatuks. Lisaks on varasemad katsed näidanud, et HPLC analüüs on kapriisne. ICP-AES meetodit, mida on varasemalt kasutatud lantanoidide määramiseks, ei ole võimalik samuti kasutada, sest Tartu Ülikoolis seda instrumenti ei ole.

Järgnevalt on kirjeldatud katsetatud meetodite tööpõhimõtteid ning antud hinnang nende sobivusele soovitud analüüsiks.

2.4.1 Ultravioletse ja nähtava kiirguse spektroskoopia (UV-Vis)

Ultravioletse ja nähtava kiirguse spektroskoopia on analüüsimetod, mille puhul määratakse proovis neelduva ultravioletse ja nähtava kiirguse intensiivsust. Meetodit kasutatakse põhiliselt aine kvantitatiivseks määramiseks. Sisalduste määramisel kasutatakse Beer-Lamberti seadust, mille järgi on aine neelduvus lineaarses seoses aine kontsentratsiooniga lahuses.

UV-Vis kiirguse neelamisel saavad toimuda erinevat tüüpi elektronüleminekud. Analüüsides tegemisel on peamiselt kasutatav üleminek sidemeelektronide ergastumine orgaanilistes ainetes, kuid võimalik on ka d-ja f-elektronide üleminek ning mõnedes kompleksides laenguülekanne doonorilt aktseptorile [19]. Antud töös on keskendutud kahe esimese ülemineku rakendamisele.

Kuna kolm uuritavat lantanoidi kuuluvad f-elementide hulka, võib katsetada ionide määramist otse lahusest. Nimelt on f-elektronidel mitmeid UV-Vis alas ergastumiseks sobivaid

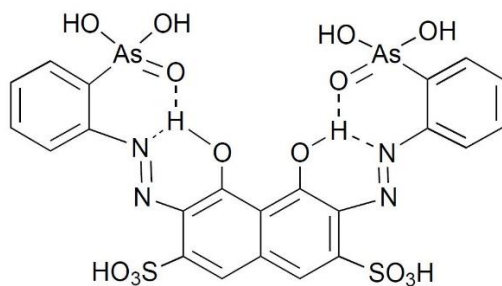
energiatasemeid ning võrreldes teiste orgaaniliste ja anorgaaniliste ühendite spektritega on f-elementide neeldumispikiidid palju kitsamad ja karakteristlikumad. [19]

Ioonide lahusest määramise jaoks on protsess kiire ning mõõta saab otse lahusest, murekohaks võib aga osutada neelduvuse intensiivsus. Uuritavate elementide kohta on avaldatud neeldumiskoeffitsiendid 1958. aastal, kuid uuemaid andmeid ei suudetud töö koostamise käigus leida. Avaldatud neeldumiskoeffitsiendid on uuritavate ionide jaoks suurusjärgus $1,9 \dots 3,1 \frac{\text{L}}{\text{cm} \times \text{mol}}$ [20]. Varasemalt on mõningate teiste lantanoidide (Nd, Ce, Pr) kontsentratsioone sellisel viisil lahusest mõõdetud, kuid siis on määratavad kontsentratsioonid olnud kõrgemad [21].

2.4.2 UV-Vis komplekseeriva reagentiga

UV-Vis alas on määramiseks sobivad orgaanilised ühendid, milles esineb küllastamatust. Kusjuures, mida ulatuslikumalt konjugeeritud ühendiga tegu on, seda kõrgemal lainepikkusel selle neeldumismaksimum paikneb. Mida kõrgemal lainepikkusel on aga aine neeldumismaksimum, seda iseloomulikumate ja selektiivsemate üleminekutega tegu on ning seda sobivam on aine UV-Vis spektroskoopia analüüsiks. [19]

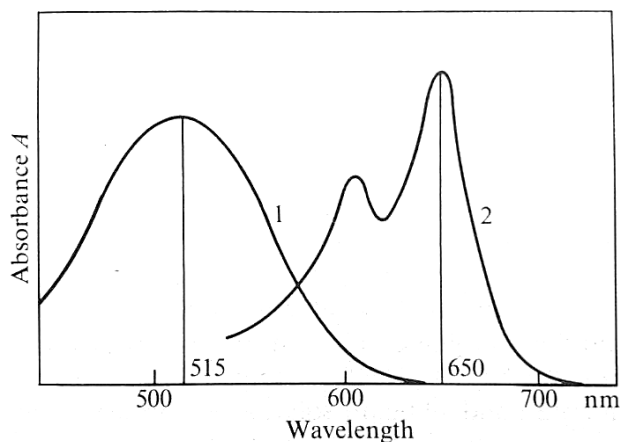
REE-de spektroskoopiliseks määramiseks on välja pakutud ja kasutatud mitmeid kompleksimoodustajaid. Kõige rohkem on kasutatud arsenazo III meetodit [12], kuid kasutust on leidnud ka arsenazo I ja ksülenooloranži meetodid. Enne arsenazo I ja selle sarnaste ühendite kasutuselevõttu ei olnud teada ühtegi teist REE-de suhtes tundlikku reagenti. [2]



Joonis 1 Arsenazo III struktuur [22].

Arsenazo III on bisazo-värvaine (joonis 1), mis on sümmeetrilise struktuuriga. Reagent on happelises ja neutraalses lahuses halvasti lahustuv, kergelt aluselises lahuses aga hästi lahustuv. Reagent on stabiilne tahkel kujul ning vesilahuses, kuid laguneb oksüdeerivates ja redutseerivates keskkondades. Madala pH juures on arsenazo III lahus punakas-violetse värvusega ning selle neeldumismaksimum paikneb 520-530 nm juures. [2] Kõrgematel pH-del

on lahus aga lillakas-sinine ning selle neeldumismaksimum liigub pH kasvades aina kõrgemale lainepikkusele vahemikus 540...600 nm [23].

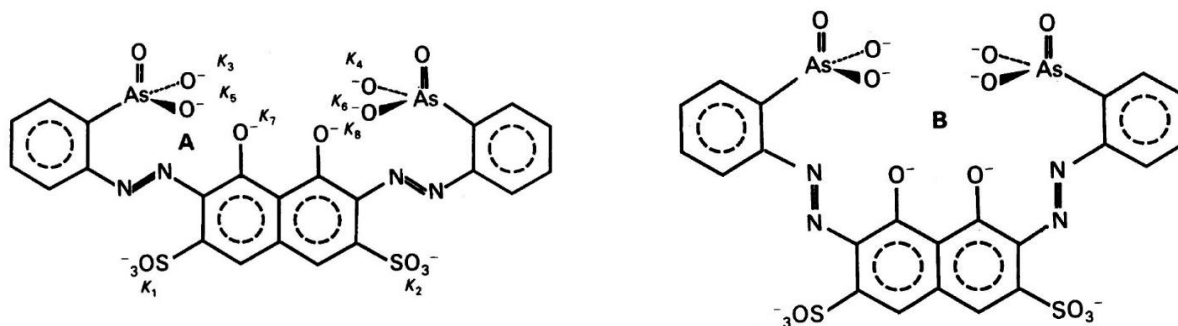


Joonis 2 Vaba arsenazo III (1) ning Ce^{3+} kompleksi (2) neeldumisspektrid $\text{pH} = 2,6$ juures [2].

Arsenazo III reageerib REE-dega pH vahemikus 1...4, moodustades bi- ja trivalentsete ionidega 1:1 komplekse. REE-dega kompleksi moodustumisel muutub muidu punakas-violetne reagent rohelse värvusega kompleksiks. Kompleksi moodustamisel tekib spektrisse kaks neeldumismaksimumi, suurem neist paikneb lainepikkustel 655-665 nm ja väiksem 610 nm juures (joonis 2). [2]

Kompleksi kirjeldamiseks on pakutud välja erinevaid struktuure. Asjaolu, et REE-kompleksi spektris on kaks neeldumismaksimumi, viitab sellele, et struktuur ei ole enam sümmeetriline [24,25]. Seega on pakutud, et kompleksi moodustumisel osaleb ainult üks molekuli funktsionaalne pool. Sel juhul on kaks kromfoorset tsentrit erinevates ioonsetes olekutes ning põhjustavad kahe eri intensiivsusega piigi tekke. [25]

Teisalt on täheldatud, et lantanoidide ioonid on liiga suured, et ainult ühe funktsionaalse poolega kompleksi moodustada (joonis 3) [23]. Selle põhjal on välja pakutud struktuur, mille järgi moodustub arsenazo III jaiooni vahel sümmeetriline kompleks [22,23].



Joonis 3 Näited väljapakutud arsenazo III ja lantanoidide komplekside struktuuridest. Vasakul ebasümmeetriline kompleks iooniga A ja paremal sümmeetriline kompleks iooniga B. [23]

Seega ei ole ühest arusaama kompleksi struktuurist. Seetõttu on oluline silmas pidada, et reaktsiooni tingimuste või iooni muutmise tagajärjel jääks spektri kuju ühetaoliseks. See näitab, et tekkinud on ühe struktuuriga kompleks, mitte mitme eri struktuuriga kompleksi segu.

Kuid hoolimata struktuurist moodustab arsenazo III uuritavate kolmevalentsete ionidega teadaolevalt ainult 1:1 komplekse, seega ei ole oodata, et struktuuri mitteteadmine määramist häirida võiks.

Arsenazo III-ga on varasemalt määratud summaarsed REE-de sisaldust nii maakides, mineraalides, terases, kroomis ja selle sulamites, vase-nikli sulamites kui ka looduslikes veekogudes. Laia kasutuse põhjuseks on ilmselt asjaolu, et kompleksi neeldumiskiigi maksimum ei kattu praktiliselt arsenazo III neeldumiskiigiga, mis muudab tulemuste interpreteerimise lihtsaks. Kuna kompleksi intensiivsem piik on praktiliselt arsenazo III piigist häirimata (joonis 2), tundub see olevat sobiv meetod tekkiva REE kompleksi kontsentratsiooni hindamiseks. Lisaks on REE komplekside molaarsed neeldumiskoefitsiendid suured (suurusjärgus $10^4 \frac{\text{L}}{\text{cm} \times \text{mol}}$), seega on meetod küllaltki hea tundlikkusega [26]. Lisaks ei sega REE-de määramist lahuses olla võivad kloriidid, sulfiidid ja fosfaadid, sest need ei interakteeru arsenazo III-ga. [2] Kokkuvõtvalt on tegu praktikas varem hästi toiminud meetodiga REE-de summaarse kontsentratsiooni määramiseks lahuses.

2.4.3 Induktiivsidestatud plasma-massispektrometria (ICP-MS)

Induktiivsidestatud plasma-massispektrometria on analüüsimeetod, mille korral kasutatakse proovi ioniseerimiseks argooni plasmat ning tekkinud ionide analüüsiseks massispektrometrit.

Ioniseerimiseks vajalik plasma ehk gaasiline segu argooni katioonidest ja elektronidest tekitatakse induktioonmähise abil. Plasma temperatuurid on kõrged, sõltuvalt plasma

tekitamise tingimustest võib temperatuuri varieerida vahemikus 6000...10 000 K. Proovi sisestamiseks pumbatakse see pihustisse, mis pihustab vedeliku aerosooliks. Aerosool kantakse argoonivooga plasmasse ning kõrge temperatuuri toimele proov aurustub, atomiseerub ning ioniseerub. Proov võib olla ka tahkel kujul, sel juhul saadakse sellest aerosool laseriga ergastades.

Edasi suunatakse ioonid massianalüsaatorisse, milleks on enamasti kvadrupool. Seal selekteeritakse välja kindla massi ja laengu suhtega ioonid, mis liiguvad edasi detektorisse. Detektoriks on enamasti elektronkordisti, kus võimendatakse ionidest saadud signaali eksponentsiaalselt, mis tagab ka meetodi madalad avastamis- ja määramispiirid. Enamiku elementide puhul on määramispiiriks 0,1 ... 10 ppb.

ICP-MS analüüsiga on võimalik määrata enamikku elemente, kaasaarvatud lantanoide. Instrumenti kalibreerides optimeeritakse selle parameetrid nii, et need annaks samas suurusjärgus signaali nii kergemate kui ka raskemate elementide puhul. Seega ei pea parameetreid erinevate massi- ja laengu suhtega ionide mõõtmiseks muutma ning mõõtmine toimub kiirelt. Seetõttu on ka analüüsiks vajalik proovi hulk väike. Kuna mõõtmisel kasutatud tingimuste korratavus on ICP-MS puhul kõrge, siis tagab see ka meetodi suurema täpsuse. [19] Kuna antud töös on eesmärgiks leida lihtsasti teostatav madala kontsentratsiooniga lahuse koostise määramise meetod, siis on ICP-MS lahutuse kontrolliks mõeldav – määramispiir on piisavalt madal ning lahuse kujul proov sobib analüüsiks. Meetodit on ka varem uuritavate REE-de määramiseks kasutatud [11,27].

2.4.4 Röntgenfluorestsentspektroskoopiline analüüs (XRF)

Röntgenfluorestsentspektroskoopia on analüüsimeetod, mille puhul kiiritatakse proovi röntgenkiirgusega. Röntgenkiirgus on suure energiaga ning lööb seetõttu erinevatest proovis olevatest osakestest välja sisekihtide elektrone. Elektronide väljalöömise tagajärjel tekkinud ergastatud ionides toimuvad elektronide üleminekud suurema energiaga kõrgemast kihist stabiilsemasse, madalama energiaga sisekihti, ülemineku tagajärjel eraldub ülejäänud energia fluorestsentskiirgusena. Igal elemendil on iseloomulikud kiirgusjooned, mis vastavad temas toimuvatele elektronüleminekutele ning nende järgi on võimalik elemente tuvastada. Proovist lähtuva kiirguse registreerimise tulemusena saadakse selle elemendilisele koostisele vastav kiirgusspekter. [19]

XRF võiks olla potentsiaalne analüüsimeetod, sest sellega on võimalik määrata proovides sisalduvaid elemente, kaasa arvatud lantanoide. Samuti on selle meetodiga võimalik ka lahuseid analüüsida.

Kuna XRF ei ole väga kõrge tundlikkusega, on vedelikest metallijälgede ja madalate kontsentratsioonide määramiseks tarvis kasutada eelkontsentreerimise meetodeid. Näiteks on varasemalt kasutatud metalliioonide sadestamist sobiva reagendiga ning sademe filterpaberile kontsentreerimist. Meetodite määramispiirid on olnud mõne ppm ja ppb suurusjärgus. [28,29] Antud töös kasutatava instrumendi Rigaku ZSX Primus II tootja eeskirja järgi on võimalik Ultra Carry meetodiga määrata paari minutiga veeproovist raskemetalle määramispiiriga suurusjärgus mõnikümmend ppb-d. Selle jaoks on aga tarvis eelkontsentreerimiseks spetsiaalselt filterpaberit. [30] Konkreetselt REE-sid on varasemalt määratud XRF abil veekogu setetest. Proove analüüsiti pulbrist tehtud pelletite kujul ning metoodika määramispiir oli alla 0,1 ppm. [31]

Kuna töö eesmärgiks on leida võimalikult lihtne ja kiire meetod proovisisalduse määramiseks, katsetatakse filterpaberile kontsentreerimise meetodi sobivust.

2.4.5 Laser-indutseeritud plasmaspektroskoopia (LIBS)

Laser-indutseeritud plasmaspektroskoopia on aatomemissioonspektroskoopia üks alaliike. Aatomemissioonspektroskoopias määratakse proovi aatomkoostis pärast ergastamist registreeritud kiirgusspektri järgi. Ergastamine võib toimuda leegis, plasmas, laseriga, kaar- või sädelahenduse abil. Iga elemendi spektris on karakteristikud üleminekud, mille järgi on võimalik elemente identifitseerida. Kuna jooni on palju, siis võib probleeme tekitada teiste aatomite joontega kattumine, kuid sel juhul tuleb identifitseerimiseks valida jooned, millel pole teistega kattuvust. [19] LIBS puhul toimub proovi ergastamine laseriga. Laseriga kiiritades lähevad prooviosakesed koos maatriksiga plasmaolekusse ja proovi kohale tekib ergastunud plasmapilv. Alguses kiirgab plasma pidevat, mittekarakteristlikku kiirgust, sest selles on nii kiirgavad ioonid kui ka aatomid. Seejärel aga plasma paisub ja jahtub ning siis on võimalik registreerida aatomite karakteristikku kiirgust ja spektri järgi proovi aatomkoostis määrata. LIBS-i puhul ongi oluline parameeter viiteaeg ehk ajavahemik, mis tuleb oodata enne spektri mõõtmist.

Meetodiga saab erinevate mõõterežiimide korral uurida nii tahkeid, vedelaid kui ka gaasilisi proove ning ei ole tarvis erilist proovi ettevalmistust. Kuna laseriga atomiseeritakse ainult väike

osa proovist, võib meetodit nimetada mitte-destruktiivseks. Samuti on meetodi määramispiirid üpris madalad. [32]

Kõige mugavam on analüüsida tahkeid proove. Vedelikust analüüsimise muudab keerukaks laseri impulsist tingitud proovi laialilendamine ja vedeliku pinna liikuvus [33], samuti on tekkiv plasma väiksema intensiivsusega ning selle eluiga on tahke prooviga võrreldes lühem [34]. Sellegipoolest on metalliioonide vedelikust määramiseks välja pakutud mõningaid meetodeid. Ioone on võimalik kontsentreerida tahkele pinnale, näiteksioonvahetusvaigule [35] või filterpaberile. Viimase meetodi puhul ei vajanud paber enne analüüsi isegi kuivatamist. [36] Veel on kasutatud proovi külmutamist [37], proovile pulbri lisamist ja sellest tahke pelleti tegemist [38]. Meetodite määramispiirid on mõnesaja ppb kuni mõne ppm juures. Antud töös uuritavate ionide määramiseks on varem kasutatud filterpaberile kontsentreerimist [39] ning seetõttu katsetatakse seda meetodit ka käesoleval juhul. Meetodi määramispiir oli eri ionide jaoks 1..2 ppm suurusjärgus.

3 EKSPERIMENTAALNE OSA

3.1 Kasutatud aparatuur

XRF analüüsid teostati kasutades Tartu Ülikooli geoloogia instituudi Rigaku ZSX Primus II lainepikkusedispersiivset instrumenti. Seade koosneb roodium-anoodiga röntgenkiiretorust, proovisisestuskambrist, lüüsikambrist ja vakumeeritud analüüsikambrist. Monokromaatoriks on LiF kristall ning detekteerimiseks kasutatakse stsintillatsioonidetektorit.

Proovi kontsentreerimiseks ja analüüsiks kasutati firma Rigaku spetsiaalselt selleks otstarbeks ettenähtud tuhavaba filterpaberit.

ICP-MS analüüsid teostati kasutades Tartu Ülikooli geoloogia instituudi Agilent 8800 Triple Quadrupole ICP-MS instrumenti. Seadmel on peristaltiline pump proovide pumpamiseks pihustisse, kvartstoru argooni juhtimiseks plasmapiirkonda ning induksioonmähis plasma tekitamiseks ja hoidmiseks. Massianalüsaator on kolmekordse kvadrupooli (QqQ) tüüpi: kvadrupool, millele järgneb oktapoolne reaktsioonirakk, kuhu saab vajadusel gaasi juhtida ning viimaks teine kvadrupool. Detektoriosa koosneb elektronkordistist, kusjuures kõrgema signaali puhul töötab ainult pool elektronkordistit (signaal registreeritakse poole pealt) ning madalama signaali puhul toimub selle võimendamine kogu elektronkordisti ulatuses.

LIBS analüüs teostati kasutades Tartu Ülikooli füüsika instituudi mõõtsüsteemi. LIBS-i süsteem koosneb Nd:YAG impulsslaserist, peeglite süsteemist kiire juhtimiseks proovile ning kiirgusspektrit registreerivast Andor Technologies Mechelle 5000 spektromeetrist. Kasutatava laseri lainepikkus oli 532 nm, energia 40 mJ ning impulsi kestus 9 ns. Laserkiire koondamiseks kasutati 40 cm fookuskaugusega lääts. Viiteajaks oli 1 µs.

LIBS analüüs teostati Whatman kvalitatiivselt filterpaberilt (kataloog nr 1001 917).

UV-Vis spektrite analüüsid teostati Thermo Scientific™ Evolution 300 spektromeetrit kasutades. Instrument on kahekiireline ning selle disperseerivaks elemendiks on difraktsioonvõre. Spektromeetrit juhiti kasutades arvutiprogrammi VISIONpro 4.2. Spektrite registreerimisel kasutati pilulaiust 0,5 nm skaneerimiskiirust 120 nm/min, termostateerimist 20°C juures Peltier' elemendiga. Spektripunktid mõõdeti intervalliga 0,1 nm. Mõõtmistel kasutati 1 cm optilise teepikkusega küvette. Spektrite silumiseks liikuva keskmise meetodil (*simple moving average*) kasutati MS Excel tarkvara. Instrumendi lainepikkuse kalibratsiooni

kontrolliks kasutati Hellma kalibratsioonistandardite klaasfiltrit F1, lainepikkuste skaala täpsuseks hinnati $\pm 0,5$ nm.

UV-Vis analüüsil kasutati ühekiirelist fotomeetrit KFK-3, mille lainepikkust on reguleeritav 0,1 nm sammuga. Instrumendi lainepikkuste skaala õigsuse kontrollimiseks kasutati Hellma filtrit F1, skaala täpsuseks hinnati ± 2 nm. Mõõtmiste teostamisel kasutati 5 cm optilise teepikkusega küvette.

Mudellahutamiseks kasutatud kolonni täidisainena kasutati LEWATIT VP OC 1026 ristseotud polüstüreeni osakestega statsionaarset faasi, mis olid kaetud HDEHP-ga. Osakeste läbimõõt on tootja spetsifikatsiooni järgi 0,315...1,6 mm. Statsionaarne faas pakiti spetsiaalselt selleks otstarbeks kohandatud kolonni. Kolonn valmistati 0,9 cm sisediameetriga klaastorust, millest statsionaarse faasiga täideti 20 cm. Kolonni alumises otsas on voolutamise kiiruse reguleerimiseks ventiil. Kõrgema voolutuskiiruse saavutamiseks vajalik rõhk saavutati täiendava 55 cm pikkuse klaastoru kinnitamisega kolonni peale. Vedelikusamba kõrgus statsionaarse faasi kohal varieerus vahemikus 70...80 cm, st rõhk kolonnis varieerus vahemikus 7840...6860 Pa.

Kõik kaalumised teostati Precisa XR 205SM-DR 0,01 mg loetavusega kaalul.

Proovide pH mõõtmiseks kasutati Evikoni pH-meetrit E6115, millega oli ühendatud OAKTON pH-elektrood WD-35801-00. pH-meetri kalibreerimiseks kasutati firmade Corning pH = 7,00 ja Hydrion pH = 4,00 puhverlahuseid.

3.2 Kasutatud kemikaalid

Uuritavate proovide ICP-MS analüüsiks tuli proove lahjendada 100 kuni 1000 korda. Selleks kasutati ülipuhta 2% HNO_3 lahust, mis valmistati firma Rotipuran Supra 69% HNO_3 -st (CAS nr 7697-37-2), millest oli 2% lahus tehtud MilliQ veega (18,2 $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ eritakistusega).

Kalibreerimisgraafiku koostamiseks valmistati kalibreerimislahused standardlahusest, mille kontrolliks kasutati teist standardlahust. Kalibreerimislahused valmistati Agilent Technologies, Multi-element Calibration Standard 1 lahusest (C = 10 $\mu\text{g/ml}$ Ce, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, La, Lu, Nd, Pr, Sc, Sm, Tb, Th, Tm, Y, Yb), mille maatriks on 5% HNO_3 . Kontroll-lahus valmistati Spex CertiPrep, Multi-element Solution 1 lahusest (C = 10 $\mu\text{g/ml}$ Ce, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, La, Lu, Nd, Pr, Sc, Sm, Tb, Th, Tm, Y, Yb), mille maatriks on 5% HNO_3 .

Mobiilse faasi valmistamiseks kasutati Sigma-Aldrichi kontsentreeritud HCl (puriss. p. a.) ja Lach:ner 65% HNO₃ (G.R.), HNO₃ lahuse valmistamiseks kasutati ka 0,1 M standardlahuse fiksanaale (Riap, Kiiev, Ukraina).

Kõik töös kasutatud Sm³⁺, Eu³⁺ ja Gd³⁺ sisaldavad lahused on valmistatud lähtudes vastavatest Alfa Aesari 99,99% puhtusega samaarium(III)karbonaat hüdraadi (LOT H26P30), euroopium(III)karbonaat hüdraadi (LOT I03M17) ja gadoliinium(III)karbonaat hüdraadi (LOT 22705) sooladest.

Arsenazo III lahused tehti Voikovi keemiatehase (Venemaa) arsenazo III naatriumi soolast (puhtusklass: puhas). Naatriumhüdroksiidi lahused valmistati analüütilise puhtusega Reageconi 1,0 M lahusest. Fosfaatpuhvri tegemiseks kasutati firma Merck NaH₂PO₄×H₂O soola ning 85% H₃PO₄ lahust (p.a., Poola). Kasutatud kaaliumvesinikftalaat on analüütilise puhtusega ja pärineb Tšerkasski keemiareaktiivide tehasest (Ukraina). Neeldumiskoeffitsientide mõõtmisel kasutatud HClO₄ alglahus on 70% ja tihedusega 1,66 g/ml (Venemaa).

Lahuste valmistamiseks kasutati deioniseeritud (DI) vett.

4 TULEMUSED JA ARUTELU

Käesoleva töö põhieesmärk oli kolme lantanoidi (Eu^{3+} , Sm^{3+} , Gd^{3+}) lahutusprotsessi monitoorimise meetodika väljatöötamine. Lisaks prooviti parandada mudellahutusena kasutatava protsessi efektiivsust, mis andis ühtlasi võimaluse katsetada analüüsimeetodikat teiste lähtelahuse koostiste korral.

Katse aluseks võeti TÜ Katsekojas varem kasutusel olnud meetodika. Nimetatud meetodika hõlmas 150 ppm Sm^{3+} , Eu^{3+} ja Gd^{3+} lahuse komponentideks lahutamist komplekseeriva statsionaarse faasiga kolonniga (HDEHP), eluendina oli kasutusel 0,15 M $\text{HCl}:\text{HNO}_3$. Kogutud fraktsioonide analüüs telliti varasemalt väljastpoolt Tartu Ülikooli. Selline töö käik oli aga aeganõudev ning olukorra parandamiseks võeti proovide esialgseks analüüsiks kasutusele reagent arsenazo III. Reagendi lahust lisati proovidele suhtes 1:1, et fotokolorimeetriselt detekteerida, millal on kõik metalliioonid kolonnist väljunud.

Paraku ei olnud varasemalt kasutatud meetodika piisavalt stabiilne lahutusprotsessi rutiinseks analüüsiks, mistõttu oli tarvis leida parem viis lahutuse jälgimiseks. Esiteks ei olnud fotokolorimeetriseks detekteerimiseks valmistatud proovi ja arsenazo III lahuse pH stabiilsus tagatud. Neelava kompleksi tekkeks on aga vajalik kindel pH-vahemik. Samuti ei määratud kompleksi neelduvust piigi maksimumpunktist, sest kasutusel olnud valgusfiltritega fotokolorimeeter ei võimaldanud valida vastavat lainepikkust.

Seega kujuneski antud töö eesmärgiks arendada välja sobiv meetodika lahutuse jälgimiseks, et oleks võimalik hinnata kolonni lahutuse efektiivsust. Lisaks prooviti parandada ka kolonni lahutust eluendi koostise muutmisega.

4.1 Lantanoidide segu lahutamine

Ioonide lahutamist katsetati eksperimentaalselt kirjeldatud kolonniga. Voolutamiste vahepeal hoiti kolonnis konditsioneerivat lahust, milleks oli 0,8 M HCl (pH väärtus vahemikus 0,7...0,8). Vahetult enne elueerimist viidi kolonni pH protsessiks sobivaks voolutades sellest läbi 75 ml eluenti (pH väärtus vahemikus 0,9...1,0). Seejärel kanti proov kolonnile. Pärast seda valati eluent kolonni peal olevasse reservuaari ning selle nivood hoiti võimalikult kõrgel, lisades eksperimentaalselt kirjeldatud klaastorusse (vt ka lisa 1) pidevalt eluent juurde. Kirjeldatud klaastoru lisamine kolonni otsa eluendi nivoo tõstmiseks kiirendas voolutusprotsessi umbes viis korda. Fraktsioone koguti 30 – 40 ml ning nende anumaid vahetati kolonni all käsitsi. Pärast

voolutamise lõppu lisati kolonni konditsioneeriv lahus ning kontrolliti, et kolonni pH oleks täidise säilitamiseks sobiv.

Kolonnist voolutati läbi 150 ppm Sm^{3+} , Eu^{3+} ja Gd^{3+} lahust eluendis. Proovi kontsentratsiooni valimisel lähtuti töörühma varasematest kogemustest. Peamiseks eluendiks, mida voolutamistel kasutati, oli kirjanduse järgi häid tulemusi andnud 0,3 M HCl ja 0,3 M HNO_3 lahuste 1:1 segu (kummagi happe kontsentratsioon on lõpplahuses 0,15 M) [40]. Voolutamised toimusid eluendi voolukiirusel keskmiselt 4 ml/min ja kestsid enamasti 6...8 tundi. Voolutamisel kogutud fraktsioonide analüüsil saadud kromatogrammil (esitatud alapeatükis 4.3 joonisel 6) on näha kaks veidi kattuvat piiki ning teise piigi kuju järgi võib aimata, et sellega on liitunud veel kolmas piik. Et olla kindel, millises järjekorras voolutatud ioonid kolonnist eralduvad, voolutati ka iga iooni lahust eraldi (tulemused kujutatud joonisel 6). Selgus, et esimesena väljub kolonnist Sm^{3+} , sellest veidi hiljem Eu^{3+} ning Gd^{3+} elueerub kolonnist kõige viimasena. Gd^{3+} voolutamise korral on saadud kromatogrammil näha kõige lõpus teravat piiki, kuid see ei vasta Gd^{3+} retentsiooniajale lahutusprotsessi tingimustes. Kuna kogutud fraktsioonide analüüsil neelduvuse väärtused püsisid konstantsetena, siis tuli kontrollida, kas kogu Gd^{3+} on kolonnist väljunud. Selleks kasutati suurema elueeriva jõuga mobiilset faasi (0,8 M HCl lahus). Gadoliiniumi kromatogrammil piik 1,6 l juures näitab, et selleks ajaks oli suurem osa (kuid mitte kõik) gadoliiniumist kolonnist väljunud. Seega sai tõestatud, et Gd^{3+} ionide retentsioon on uuritavatest ainetest suurim ja vastav piik väljub kolonnist kõige viimasena.

Piikide lahku saamiseks prooviti muuta eluendis olevate hapete omavahelist suhet ning ka happe üldist kontsentratsiooni. HCl ja HNO_3 omavahelist suhet muudeti nii, et happe üldkontsentratsioon jääks 0,3 M-ks. Katsetati HCl: HNO_3 suhteid vastavalt 1:2 ja 1:1,5. Kummalgi juhul ei läinud lahutus paremaks, kuid protsessi kestus muutus palju pikemaks ning piigid läksid laiemaks. Prooviti ka hapete segu kontsentratsiooni tõstmist, seda katsetati eluendiga, milles hapete suhe oli 1:1 ja kummagi happe kontsentratsioon 0,2 M. Metallioonid tulid kontsentreerituma eluendi toimel kolonnist kiirelt välja ning lahutust praktiliselt ei saavutatud. Järelikult oli eluent lahutamiseks siiski liiga kontsentreeritud. Seega ei aidanud lahutamise parandamisele kaasa ei eluendi koostise ega ka selle üldkontsentratsiooni muutmine. Kuna lahutusprotsess õnnestus kõige paremini 1:1 0,15 M HCl: HNO_3 lahusega, on edaspidi tekstis eluendina silmas peetud just antud kontsentratsiooniga lahust.

4.2 UV-Vis analüüs otse lahustest

Lantanoidide soolade vesilahuste UV-Vis spektrid on ebatüüpiliselt kitsaste neeldumismaksimumidega. Seega on UV-Vis spektroskoopia atraktiivne meetod lantanoidide tuvastamiseks nende lahustest. Kõigepealt registreeriti uuritavate REE-ioonide lahuste neeldumisspektrid. Kuna viimased publitseeritud neeldumiskoeffitsientide väärtused olid nende lantanoidide jaoks avaldatud teadaolevalt 1958. aastal, arvutati ka need üle.

Vastavate soolade lahuste valmistamisel võeti arvesse ka soolade veesisaldust. Veesisaldus määrati Karl-Fischeri tiitrimisega ning enne analüüsi sooli ei kuivatatud. Kuna soolas sisaldub vett kristallveena, siis selle kuivatamisel proovi tõenäoliselt täiesti veevabaks ei saaks. Seega eeldati, et laboritingimustel seisnud soola veesisaldus on stabiilsem kui soola veesisaldus pärast kuivatamist. Soolade veesisaldusi arvestati soolade kaalumisel lahuste jaoks.

Tabel 1 Karl-Fischeri tiitrimisega määratud soolade veesisaldus.

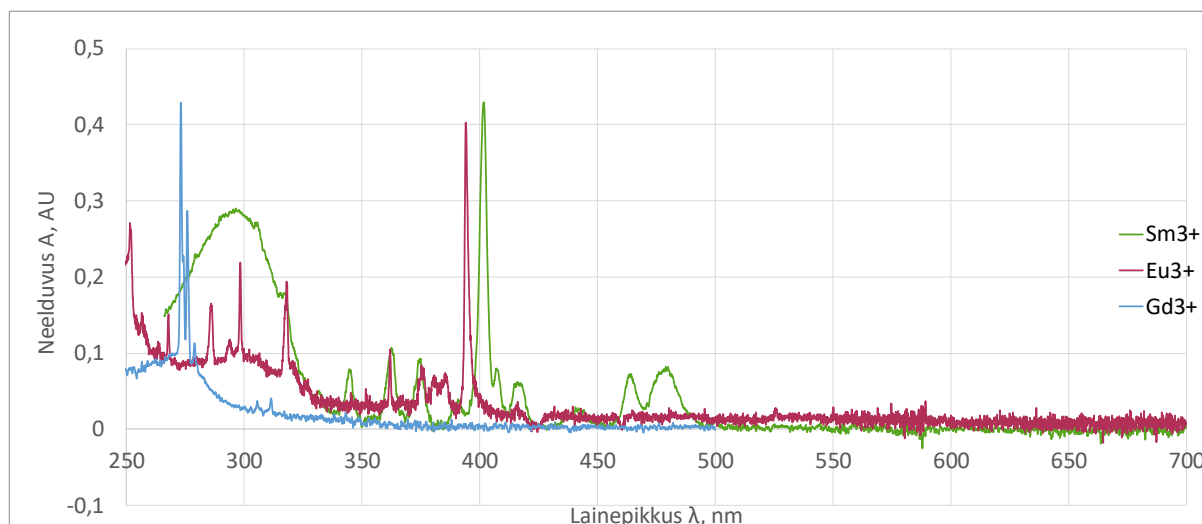
Sool	Veesisaldus	Soola hüdraadi valem
Sm₂(CO₃)₃	3,12%	Sm ₂ (CO ₃) ₃ ×0,86 H ₂ O
Eu₂(CO₃)₃	1,25%	Eu ₂ (CO ₃) ₃ ×0,34 H ₂ O
Gd₂(CO₃)₃	3,74%	Gd ₂ (CO ₃) ₃ ×1,07 H ₂ O

Proovilahused valmistati metalliioonide suhtes 0,15 M ja 0,075 M kontsentratsiooniga (vastavalt HClO₄-s ja eluendis). Kontsentratsioonid valiti lähtudes 1958. aasta tööst [20] (lahuste kontsentratsioonid 0,2 M) ja neeldumiskoeffitsientidest. Arvutustest oli näha, et piisava intensiivsusega neeldumispiikide saamiseks peavad lahused olema kõrgema kontsentratsiooniga kui käesolevas töös kasutusel ning seega ei pruugi meetod antud töö eesmärkide täitmiseks sobida. Kuid mõõtmisprotsessi lihtsuse ja kiiruse tõttu otsustati meetod siiski järgi proovida.

Neeldumiskoeffitsientide arvutamiseks ning meetodi katsetamiseks valmistati lahused peale kasutatava eluendi ka HClO₄-s. 1958. aasta töös olid lahused tehtud 0,1 M HCl-s, kuid kuna HClO₄ on laialdaselt kasutatud neeldumiskoeffitsientide mõõtmiseks, sest selles ei moodustu spektrite mõõtmise segavaid komplekse, otsustati just selle happe kasuks.

Antud soolad ei lahustu vees hästi ning seega on tähtis HClO₄ kontsentratsioon, milles lahused valmistada. Kuna kirjandusest ei leitud infot soolade lahustuvuse kohta happes, oli lahustamiseks tarvis katsetada erinevaid HClO₄ kontsentratsioone. Selgus, et soolade lahustuvus happes on madal ning madalaim HClO₄ kontsentratsioon nende täielikuks

lahustamiseks on 2 M. Mõõdetud UV-Vis neeldumisspektrid on toodud joonisel 4. Eluendis sai piiripealse lahustuvusega lahused teha ionide kontsentratsiooniga 0,075 M ehk kaks korda madalama sisaldusega kui HClO₄-s (vastavad spektrid on esitatud lisas 3).



Joonis 4 Mõõdetud metalliioonide lahuste neeldumisspektrid HClO₄-s, lahuste kontsentratsioonid on 0,15 M metalliioonide suhtes.

Mõõtmistest selgus, et ionide neeldumiskoeffitsiendid on võrreldes orgaaniliste kompleksidega väga madalad (tabel 2). Seega saadi kinnitus, et piisavalt suure intensiivsusega piikide registreerimiseks peavad lahused olema võrreldes kolonnist läbivoolutatud proovidega oluliselt kõrgema kontsentratsiooniga. Seega ei sobi meetod uuritavate madalate kontsentratsioonidega lahuste mõõtmiseks.

Tabel 2 Mõõdetud neeldumismaksimumide lainepikkused ja neeldumiskoeffitsiendid võrdluses 1958. aasta tulemustega [20].

Ioon	Lainepikkus λ , nm		Neeldumiskoeffitsient ϵ , $\frac{\text{L}}{\text{cm} \times \text{mol}}$	
	Käesolevas töös määratud	Stewart [20]	Käesolevas töös määratud (HClO ₄)	Stewart (HCl) [20]
Gd ³⁺	273,0	272,7	3,1	3,2
Gd ³⁺	275,8	275,6	2,1	1,9
Eu ³⁺	394,1	394,3	2,7	2,9
Sm ³⁺	401,6	401,6	2,9	3,3

Teisalt saadi uuemad andmed kolme metalliiooni neeldumismaksimumide lainepikkuste ja neeldumiskoeffitsientide kohta. Tulemused on kirjanduses toodutega kooskõlas (tabel 2). [20]

4.3 UV-Vis analüüs arsenazo III meetodiga

Kirjanduses on välja pakutud mitu meetodikat arsenazo III meetodiga REE(III) ionide määramiseks. Marczenko soovitatud eeskirja järgi tuleb proovile lisada askorbiinhapet, puhverlahust ja arsenazo III lahust, seejärel lahust veega lahjendada ning reguleerida $\text{pH} = 2,6$ juurde NaOH abil. Pärast tuleb lahust veelkord veega lahjendada ja seejärel teostada neelduvuse mõõtmine. [2] Uhrovčíku töös toodud Eu^{3+} määramiseks kasutatud meetodika on eelnevale sarnane, kuid selles antakse konkreetsemad ainete kogused ning seal on vähem veega lahjendamist ja lahuse ümbervalamist teise mõõdunõusse [41].

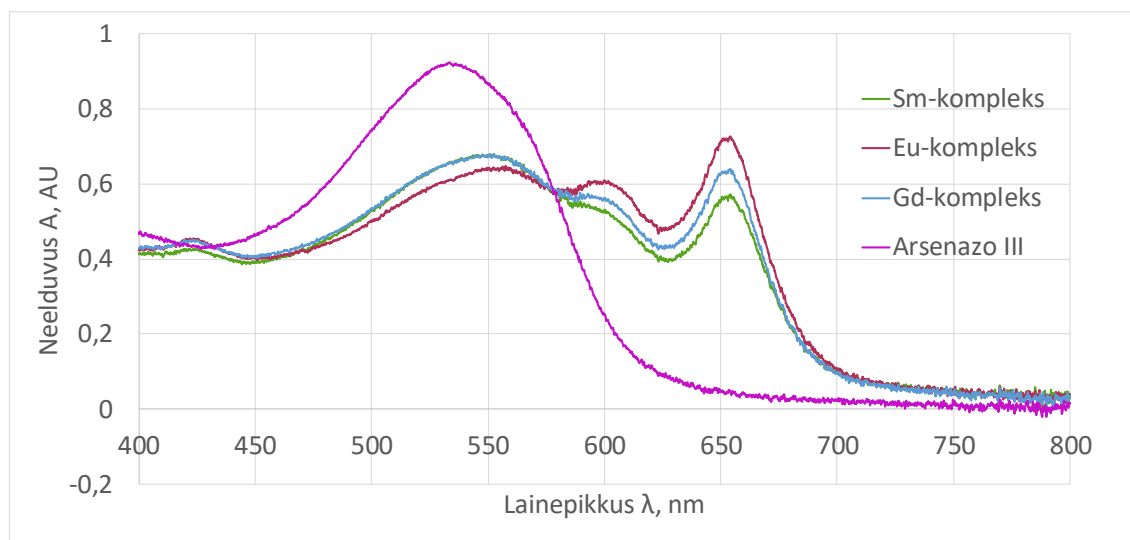
Kuna meie eesmärgiks on metalliioonide kontsentratsiooni määramine fraktsioonides voolutamise ajal, siis on väga oluline, et kasutatav meetodika oleks kiireim ja lihtsaim kõigist võimalikest variantidest. Seega võeti aluseks Uhrovčíku töös esitatud meetodika ning arendati see mõõtmiste jaoks sobivamaks. [41]

Kirjanduses [41] toodud eeskiri:

1. Võtta 10-milliliitrisesse mõõtsilindrisse proovilahust sellisel hulgal, et see sisaldaks $< 20 \mu\text{g}$ Eu(III) vormi. Sobiv töölahus kontsentratsiooniga 10 mg/dm^3 valmistatakse standardlahuse lahjendamisel, 100 ml saadud lahust stabiliseeritakse lisades 0,5 ml kontsentreeritud HNO_3 .
2. Lisada 2 ml puhverlahust, mille $\text{pH}=2,6$. Puhver on valmistatud kaaliumvesinikftalaadist (KHP) ja HCl-st.
3. Lisada 0,8 ml 0,05% arsenazo III vesilahust.
4. Lahjendada DI veega 10 ml-ni, segada korralikult.
5. Mõõta lahuse neelduvus 655 nm juures. Võrdluslahus on mõõdetud lahusega samasuguse koostisega, ainult proov on asendatud puhta solvendiga.

Eeskirja kohandamine. Meetodi väljatöötamise algfaasis kasutati proovilahusena 15 ppm metalliioonide sisaldusega lahuseid eluendis. Edaspidi kasutati voolutamisest saadud proove, mille REE kontsentratsioonid on sobivalt madalad, summaarne ionide kontsentratsioon ulatus neis läbiviidud voolutamistes 4,5 ppm-ni.

Puhverlahus KHPH-st ei olnud eriti püsiv, sest sool kippus välja sadenema ning seetõttu läks ka lahuse pH paigast ära. Seega vahetati soovitatud puhver välja fosfaatpuhvri vastu, mis võrreldes KHPH-ga püsib hästi pH = 2,6 juures ja ei lähe ka aja jooksul paigast ära. Uhrovčíku järgi moodustub arsenazo III ja Eu^{3+} kompleks kõige intensiivsemalt pH = 2,6 juures [41] ning seetõttu jäädgi soovitatud pH juurde.



Joonis 5 Lantanoidide ionide arsenazo III komplekside neeldumisspektrid pH = 2,6 ja $t = 20^\circ \text{C}$ juures. Spektrite mõõtmiseks kasutati lõplikku väljatöötatud eeskirja.

Mõõdeti ära ka erinevate ionide ja arsenazo III komplekside spektrid antud pH juures. Nende põhjal arvutati ka vastavad neeldumiskoeffitsiendid ning selgus, et hoolimata Eu^{3+} kompleksi suurimast neeldumiskoeffitsiendist, on ka teiste ionide neeldumiskoeffitsiendid samas suurusjärgus (tabel 3) ning komplekside neeldumisspektrid on väga sarnased (joonis 5). Seega sobib pH = 2,6 nende metallide määramiseks arsenazo III kompleksi tekkega.

Tabel 3 Ionide arsenazo III komplekside neeldumiskoeffitsiendid pH = 2,6 ja $t = 20^\circ \text{C}$ juures.

Kompleksi moodustav ioon	$\epsilon (652 \text{ nm}), \frac{1}{\text{cm} \times \text{mol}}$
Sm^{3+}	$9,0 \times 10^4$
Eu^{3+}	$10,3 \times 10^4$
Gd^{3+}	$8,0 \times 10^4$

Selgus, et kasutatava puhverlahuse puhvermahtuvus ei ole piisav, et hoida mõõdetava lahuse pH = 2,6 juures, kuna proovi algne lahus on tugevalt happelises eluendis. Seega lisati alguses

võetavale proovilahusele NaOH, et viia lahuse pH kõigepealt neutraalse lähedale, mis tagas lõpplahuse soovitud pH pärast puhverlahuse lisamist. Kasutatud NaOH on kasutatava eluendiga samasuguse kontsentratsiooniga ning seega lisati seda proovilahusele 1:1 suhtes. NaOH ja eluendi lahused tuleb valmistada küllaltki täpse kontsentratsiooniga, et kokkusegatavad kogused ei varieeruks.

Viidatud eeskirjas kasutatud 0,05% arsenazo III sadeneb oma vesilahusest kiiresti välja ning seetõttu kasutati analüüsil 0,025% lahust. Mõõtmiste ajal tuleb arsenazo III lahust hoida kogu aeg magnetsegajal, vastasel korral sadeneb osa ainet ka selle kontsentratsiooni juures välja ning kasutatava lahuse kontsentratsioon oleks iga kord erinev. Proovile lisatakse arsenazo III lahust kaks korda rohkem, kui soovitatud eeskirjas ($2 \times 1,6$ ml 0,025%), sest soovitatud koguse lisamisel ei pruugi reagenti olla piisaval hulgal kõigi metalliioonidega kompleksi moodustamiseks.

Meetodi kasutamise kiirendamiseks on vaja leida sellised ainete vahekorrad, et oleks võimalik viia kõik lahused koheseks mõõtmiseks otse küveti, jättes kõrvale mõõtsilindrisse viimise ning DI veega lahjendamise osa.

Kõige otstarbekamaks osutus mõõta lahuste neelduvusi vesilahuste suhtes. Meetodi väljatöötamise käigus mõõdeti igale proovilahusele lisatava komponendi neelduvust UV-Vis alas vesilahuse suhtes ning leiti, et proovi, NaOH ega puhvri neelduvused ei mõjuta spektri kuju ning neelduvused ei erine praktiliselt DI vee neelduvusest. Lisaks, kui võrdluslahuses ei ole arsenazo III, on võimalik kindel olla, et selle väljasadenemine ei mõjuta proovilahuse neelduvuse väärtust. Kuigi kirjanduse (vt joonis 2) põhjal ei tohiks vaba arsenazo III neelata metalliiooniga tekkinud kompleksi neeldumismaksimumil (655 nm), on töös ülemõõdetud spektritelt (joonis 5) näha, et vaba reagent ikkagi omab selle lainepikkuse juures neelduvust. Seega, kuna lahutusprotsess on pikk, peab võrdluslahus olema stabiilne. Seetõttu kasutati käesolevas töös võrdlusküvetis vett.

Mõõtmiste teostamiseks kasutati muudetava lainepikkusega fotomeetrit, seega oli võimalik lainepikkus reguleerida kompleksi maksimumile lähedaseks. Mõõtmised viidi läbi näidu 652 nm juures. Lainepikkus sai valitud algsete metalliioonide ja arsenazo III komplekside neeldumisspektrite järgi. Hilisemad mõõtmised näitasid, et neeldumismaksimumid on siiski lähedased 655 nm-le. Samas ei tekita nii väike lahknevus lainepikkustes praktiliselt erinevusi mõõdetud neelduvuste väärtustes, eriti kuna tegemist on laia maksimumiga. Siiski oleks edaspidistes mõõtmistes mõistlik kasutada lainepikkust 655 nm.

Töö tulemusena jõuti alltoodud optimeeritud eeskirjani. Kirjanduses toodud ja käesolevas töös optimeeritud meetodikate võrdluse kokkuvõte on toodud tabelis 5.

Väljatöötatud eeskiri:

1. Fotomeetri 5 cm teepikkusega küveti mõõdetakse 4 ml kolonnist läbivoolutatud proovilahust ning lisatakse umbes^a 4 ml eluendiga samasuguse kontsentratsiooniga NaOH lahust, mis viib lahuse pH neutraalse lähedale.
2. Lisatakse 10 ml fosfaatpuhvit, mis viib lahuse pH = 2,6 juurde. Lahus pannakse küvetiga magnetsegajale segama.^b
3. Lisatakse 3,2 ml 0,025% arsenazo lahust.
4. Lahuse neelduvus mõõdetakse 652 nm juures DI vee vastu.^{c,d}

Märkused:

^a Lisatav NaOH kogus tuleb iga mõõteseeria jaoks uuesti kontrollida, sest nii NaOH kui ka kasutatava eluendi kontsentratsioonid võivad iga kord varieeruda ning juba väike hüdroksiidi ülehulk mõjutab oluliselt pH väärtust. Samuti ei ole NaOH lahuse kontsentratsioon õhu käes püsiv ning sama lahuse pikemaajalisel kasutamisel muutub lahuse kontsentratsioon väiksemaks.

^b Mõõteseeria alguses kontrollitakse lahuse pH peale puhvri küveti lisamist, et olla kindel pH püsivuses. Vajadusel tehakse väikeseid muutusi lisatava NaOH koguses. Peale koguste ja pH üle kontrollimist võib edaspidi mõõtmise käigus pH kontrollimise etapi vahele jätta.

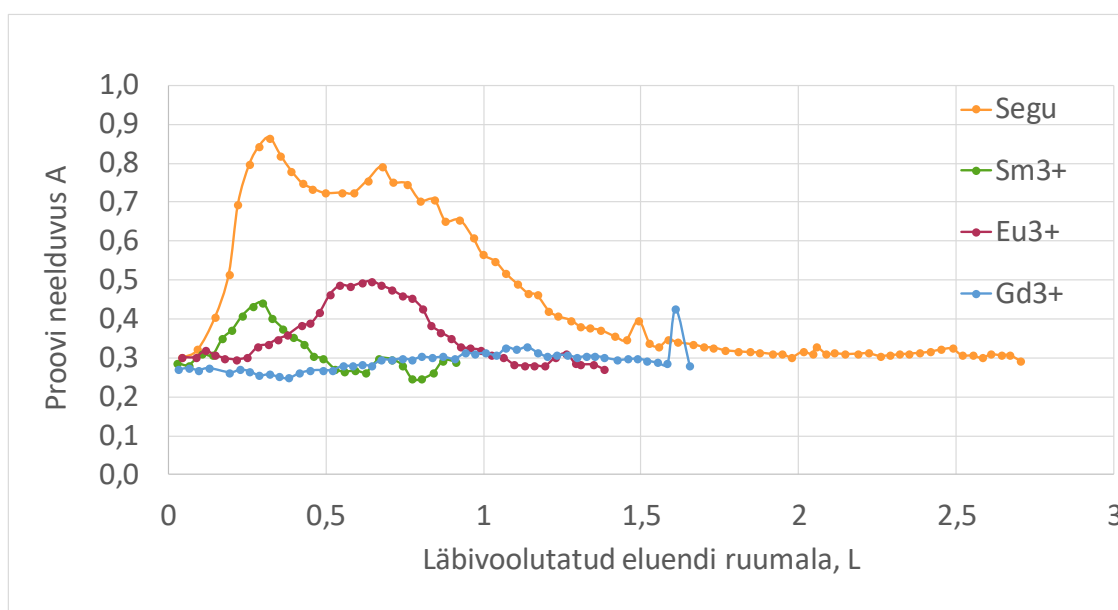
^c Lahuse neelduvus tuleks mõõta kohe peale arsenazo III lisamist, muidu saadakse algsest veidi madalam neelduvus. Neelduvuse muutust võib põhjustada kompleksi tekkest üle jäänud arsenazo III sadenemine, kompleksi sadenemine või lahuse temperatuuri muutumine.

^d Mõõtmistel kasutati 5 cm pikkust küveti. Mida pikem on optiline teepikkus, seda kõrgem on saadud signaal ning seda paremini eristub signaal müra.

Tabel 4 Esialgse ja väljaarendatud eeskirja võrdlus.

Aine	Algne eeskiri	Lõplik eeskiri
Proov	< 20 µg Eu(III) vormi	4 ml voolutamisest kogutud fraktsiooni
NaOH		4 ml (eluendile vastava kontsentratsiooniga)
Puhver, pH = 2,6	2 ml KHPH+HCl	10 ml fosfaatpuhvit
Arsenazo III vesilahus	0,8 ml (0,05%)	3,2 ml (0,025%)
Lahjendada DI veega	10 ml-ni	
Segada magnetsegajal läbi.		
Neelduvuse mõõtmine	655 nm	652 nm

Väljatöötatud eeskirja järgi sai voolutatud fraktsioone analüüsida ning koostada kolonni lahutust iseloomustava kromatogrammi (joonis 6).



Joonis 6 Kolonni lahutuse analüüs väljatöötatud arsenazo III meetodiga. Kujutatud on ka iga iooni lahuse eraldi voolutamisel saadud tulemused. (Märkus. Gadoliiniumi kromatogrammil 1,6 l juures olev piik on põhjustatud suurema elueeriva jõuga eluendi kasutamisest. Vt. selgitusi alapeatükis 4.1.)

Seega sobib väljatöötatud arsenazo III meetodika voolutamisega samaaegseks kolonni lahutuse kontrolliks. Sellega saab jälgida lahutusprotsessi kulgemist ning detekteerida, mis hetkel võib voolutamise lõpetada. Kui analüüsitava kolonni lahutus oleks piisavalt efektiivne, oleks arsenazo III meetodiga võimalik näha kolme üksteisest eraldi olevat piiki. Sel juhul võiks arsenazo III meetodit kasutada kolonni lahutuse põhilise hindamise meetodina. Meetodi

voorusteks on ka selle teostamise lihtsus ja odavus, lisaks on analüüsi teostamiseks vajalik aparatuur lihtne ning peaaegu igas laboris olemas.

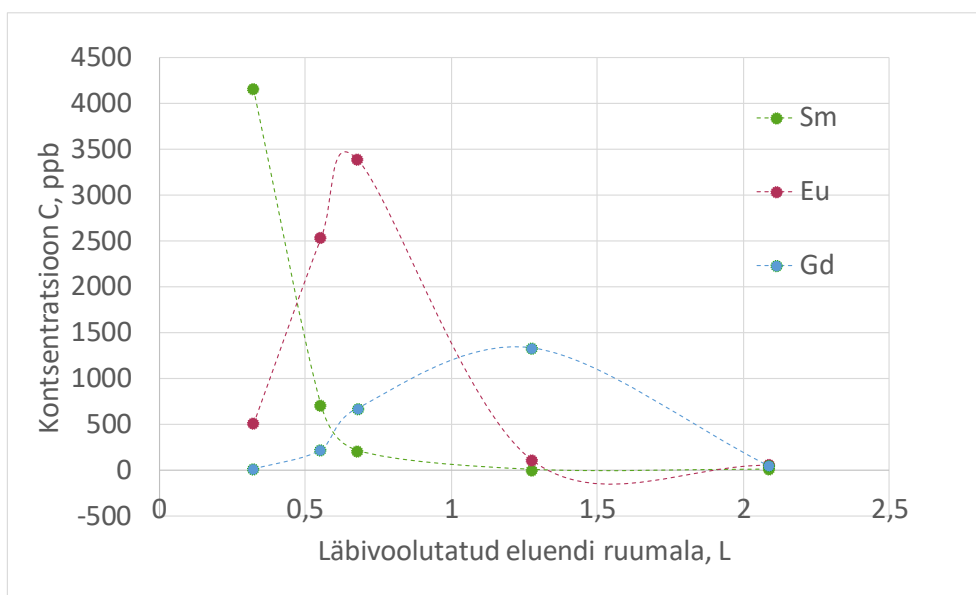
4.4 ICP-MS analüüs

ICP-MS analüüs teostati 150 ppm metalliioonide segule ning voolutamistest saadud fraktsioonidele järjekorranumbritega 8, 14, 17, 33 ja 57. Fraktsioonid valiti selle järgi, et oleks esindatud erinevad ionide kontsentratsioonid.

Mõõtmiste teostamiseks oli tarvis induktiivsidesstatud plasma umbes tund aega varem süüdata, et instrument saaks piisavalt stabiliseeruda. Seejärel tuli süsteem kalibreerida ehk seada parameetrid nii, et saadavad signaalid oleksid optimaalsed.

Mõõtmised teostati kahel viisil: alguses ühekordse massilahutusega ja hiljem kahekordse massilahutusega. Viimasel juhul oli reaktsioonirakku lisatud gaasi SF_6 , millega esimese massilahutuse läbinud ionid reageerisid ning tekkisid kompleksioonid fluoriidiga. Seejärel läbisid need teise kvadrupooli ja jõudsid detektorisse. Sellise vaheetapi lisamine aitab minimeerida segavate molekulaarioonide mõju.

Kõigi vajalike kalibreerimislahuste ja proovide mõõtmiseks kulus kokku 1,5 tundi. Tulemustest selgus, et SF_6 -ga meetod sobib detekteerimiseks ja aitab tagada tulemuste suurema täpsuse. Seega saaks edaspidi teostada mõõtmisi ka väljatöötatud ICP-MS meetodiga ning sel juhul kuluks ühe proovi analüüsimiseks keskmiselt kaks minutit.



Joonis 7 ICP-MS analüüsi tulemus: voolutamise fraktsioonide metalliioonide sisaldused elemenditi.

Voolutamise fraktsioonides määratud kontsentratsioonide põhjal koostatud graafikut vaadates (joonis 7) saab teha mitu järeldust. Esiteks, kuna tulemused jäid määramispiiridesse, on meetod sobiv selliste proovide REE-de kontsentratsioonide määramiseks.

Teiseks on analüüsil saadud kromatogramm oma kujult üldjoontes sarnane arsenazo III meetodiga saadud kromatogrammile, seega kinnitab ICP-MS ka komplekseeriva reagentiga UV-Vis metoodika sobivust.

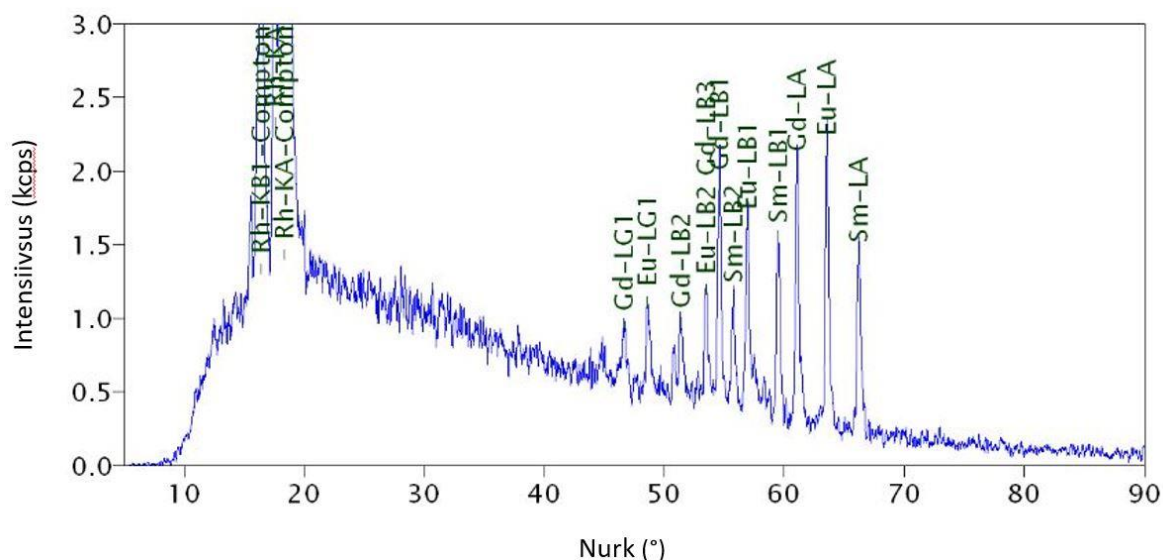
Siiski ei ole ICP-MS käesoleva rakenduse jaoks kiiruse poolest sobiv – instrumendi mõõtmiseks ettevalmistamisel tuleb alati läbi viia kalibratsioon ning tund või kaks enne mõõtmisi tuleb süüdata argooni plasma, et instrument stabiliseeruks ja saaks ettevalmistusi teha. See muudab meetodi ka kalliks.

Siiski, ICP-MS analüüs on kasulik, kui on vaja tuvastada analüütide elueerimise järjekorda, määrata analüütide täpseid kontsentratsioone fraktsioonides või lahendada probleemseid olukordi (näiteks mõni ootamatu lisapiik kromatogrammil). Antud juhul on meetodit mõttekas kasutada analüüsi teises etapis nägemaks, millise metalli ioonid mis ajahetkel kolonnist elueerusid.

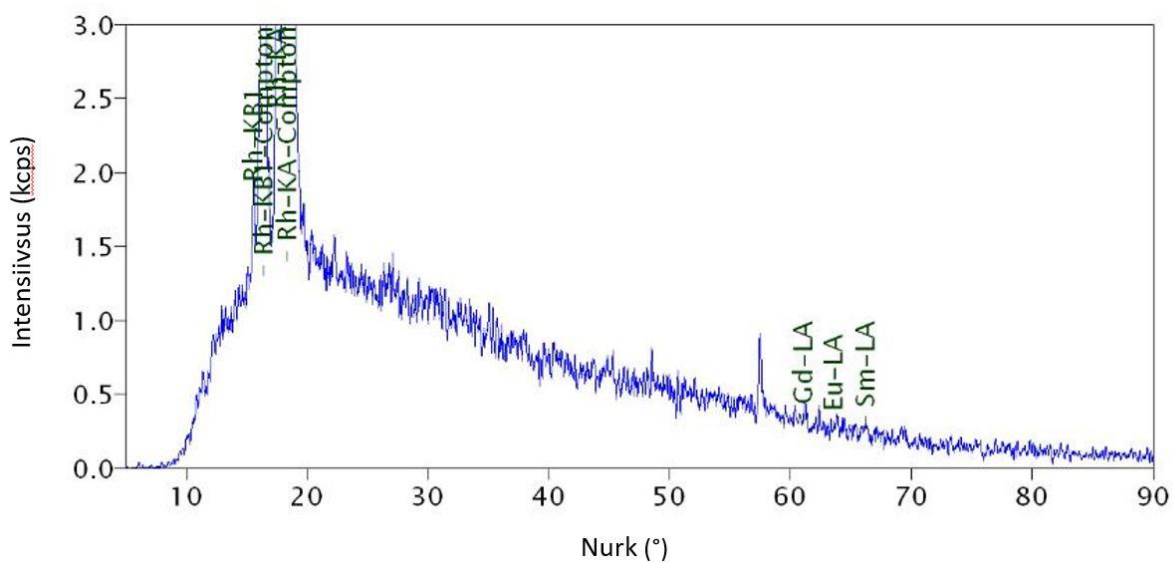
4.5 XRF analüüs

XRF analüüs teostati samadele lahustele, millele ICP-MS analüüs.

Kuna selgus, et uuritavad lahused on XRF instrumendi jaoks liiga madalate kontsentratsioonidega, tuli proovide analüüsimiseks neid kontsentreerida, seega tilgutati need filterpaberitele ning lasti kuivada. Iga proovi kohta tehti kaks analüüsitavat filterpaberit, nii 5 tilga kui ka 15 tilgaga. Mõõtmiseks tuli teha uus meetod, sest tavapäraselt ei mõõdetata filterpaberile kuivatatud proove. Mõõtmine kestis iga proovi jaoks umbes 10 minutit.



Joonis 8 150 ppm proovi (15 tilka) spekter.



Joonis 9 Voolutamise 8. fraktsiooni proovi (15 tilka) spekter.

Mõõdetud spektritest (joonised 8 ja 9) on näha, et 150 ppm lahuse korral on kõigi metalliioonide piigid olemas ning nende kontsentratsioonid põhimõtteliselt määratavad. Seevastu ei ole aga ühegi kolonni fraktsiooni spektrilt eristatavalt näha uuritavate lantanoidide piike (näiteks on toodud voolutamise esimesele tipule vastav 8. fraktsioon, joonis 9).

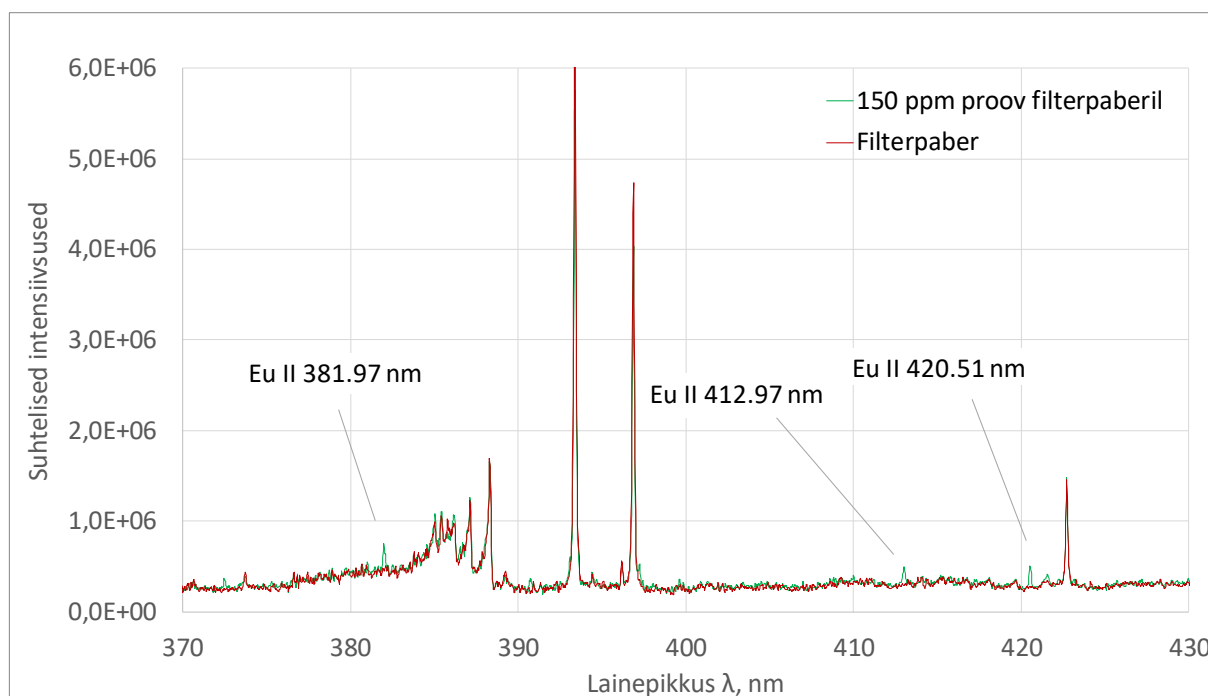
Seega ei sobi XRF meetod sel moel rakendatuna voolutamisejärgseks fraktsioonide analüüsiks, kuna liiga kõrge määramispiiri tõttu. Seetõttu otsustati XRF meetod ning selle optimeerimine kõrvale jätta. Lisaks meetodi ebapiisavale määramispiirile on proovi ettevalmistus aeganõudev, kuna madala kontsentratsiooni tõttu on proovi tarvis kontsentreerida. Seega ei tundu XRF olevat antud juhul sobiv valik.

4.6 LIBS analüüs

LIBS analüüs teostati 150 ppm Sm^{3+} , Eu^{3+} ja Gd^{3+} proovil. Esialgu katsetati proovide mõõtmist lahusest, kuid sel moel mõõtes lendas lahus laiali ning määris optikat. Seetõttu mõõdeti proove järgmisel korral filterpaberilt. Proovid tilgutati tilkhaaval filterpaberile ja lasti kuivada. Seejärel teostati analüüs ja mõõdeti proovide kiirgusspektrid. Kuna tegu oli katsetusega, siis kalibreerimislahuseid ei kasutatud.

150 ppm proovi spektrist selgus, et ainsana on võimalik detekteerida euroopiumit. Spektris on võimalik eristada Eu II jooni (tähistus vastab Eu^{1+} ioonile). Intensiivseimad Eu II jooned on kirjanduse [42] põhjal piigid 381,97 nm ja 420,51 nm juures, samuti 412,97 nm juures, kuid viimane võib kattuda Gd II piigiga. Väiksema intensiivsusega on veel näha piigid lainepikkustel 372,50 nm, 390,71 nm ja 397,20 nm. Eu I (tähistus vastab Eu neutraalsele aatomile) vormile vastavatest joontest on väikese intensiivsusega näha piigid 459,40 nm ja 462,72 nm juures. Andmebaasi [42] põhjal on intensiivsemad veel piigid 393,05 nm ja 443,56 nm juures, kuid need kattuvad teiste filterpaberi komponentide piikidega. Täisulatuses spekter on esitatud lisa 4.

Teistele uuritavatele metalliioonidele vastavaid piike võib spektris ainult aimata. Sm II intensiivseim piik 356,8 nm juures ei ole eristatav, Gd piike pole samuti võimalik eristada.



Joonis 10 150 ppm proovi LIBS analüüsil saadud spekter lainepikkuste vahemikus 370 – 430 nm võrrelduna filterpaberi spektriga. Lasis 4 on toodud ära täisspekter.

Seega saab järeldada, et Eu määramine peale mõõterežiimi optimeerimist on 150 ppm proovist võimalik, samuti peaks olema võimalik hinnata ka kvantitatiivseid muutusi. Selleks annab alust suhteliselt suur signaal-müra suhe ja väga tugevate spektrijoonte olemasolu. Teised huvipakkuvate elementide piigid on sageli lähestikku muude spektrijoontega, nende intensiivsused on suhteliselt nõrgad ja praeguste mõõtmiste põhjal ei võimaldaks need kvantitatiivsete kontsentratsioonide hinnangut. Kirjanduse põhjal on teada, et analüüsi on võimalik läbi viia ka argooni keskkonnas, kus võiks teadaolevalt saada mitmeid kordi suurema intensiivsusega spektrijooned võrreldes õhukeskkonnaga [43].

Antud töö raames ei tegeleta LIBS meetodi optimeerimisega mitmetel põhjustel. Esiteks, kuna mõõdeti küllaltki kontsentreeritud 150 ppm proovi, siis ei saa kindel olla, et voolutamise madala kontsentratsiooniga fraktsioonid piisavalt intensiivseid hästi eristatavaid spektrijooni annavad. Lõppeesmärgiks aga oleks just viimaste kontsentratsiooni määramine. Lisaks ei ole ka küllaltki kontsentreeritud proovist võimalik määrata Sm ja Gd kontsentratsioone, mis antud töö seisukohalt on vajalik. Teiseks tuleb mõõdetavad proovid kontsentreerida filterpaberile, mis muudab ettevalmistuse ajakulukaks ning samuti ei oleks sel juhul võimalik lahutusprotsessi voolutamise ajal jälgida.

4.7 Analüüsimeetodite võrdlus

Ideaalne meetod kolonni lahutuse efektiivsuse kontrolliks oleks lihtne, kiire ja madala määramispiiriga. Samuti peaks meetod olema sobiv lahuse analüüsiks, voolutamisega samaaegselt teostatav (sobiv *at-line* mõõtmiseks) ja odav. Järgnevalt on kokkuvõtvalt esitatud katsetatud meetodite võrdlus ja vastavus soovitud nõuetele. Lühikokkuvõtte metoodikate võrdlusest on toodud tabelis 6.

Lahuse kujul proovi analüüsiks sobivad UV-Vis meetodid ja ICP-MS. Seetõttu on ka meetodite proovi ettevalmistus minimaalne, arsenazo III meetodi puhul tuleb proovile lisada sobivad reagentid ning ICP-MS puhul teha sobivad lahjendused. LIBS ja XRF vajavad antud juhul filterpaberile kontsentreerimist, mis muudab nende meetodite proovi ettevalmistuse ajakulukaks.

Meetodite analüüsikiirused on erinevad. UV-Vis mõõtmised saab teostada paari hetkega ning seetõttu on analüüsi võimalik teostada voolutamisega samaaegselt. Teiste meetodite puhul ei ole voolutamisega samaaegne analüüs võimalik, sest mõõteprotsess võtab rohkem aega, samuti ei asu need instrumendid meie laboris.

Selgus, et töös proovitud meetoditest jäävad määramispiirid liiga kõrgeks XRF, LIBS ja UV-Vis lahusest otse määramise puhul. Meetodeid oleks võimalik ka optimeerida, kuid sobivate alternatiivide olemasolul ei ole sellega mõttekas tegeleda.

Protsessi jälgimiseks on sobivate määramispiiridega ICP-MS ning arsenazo III meetodiga analüüs. Kuna arsenazo III meetod on odav, kiire ja voolutamiseiga samaaegselt (*at-line*) teostatav, on see sobiv proovide esialgseks analüüsiks ning voolutamise lõpu detekteerimiseks. ICP-MS meetod on seevastu küllaltki kallid analüüsimeetod argooni kulu tõttu. Seega saaks seda kasutada vastavalt vajadusele proovide täpsemaks analüüsiks.

Tabel 5 Katsetatud analüüsimeetodite võrdlus.

Aspekt	UV-Vis arsenazo III meetodiga	UV-Vis otse lahusest	ICP-MS	LIBS	XRF
Proovi olek	Lahus	Lahus	Lahus	Tahke	Tahke (lahus)
Proovi ettevalmistus	Reagentide lisamine	-	Lahjendused	Kontsentreerimine	Kontsentreerimine
Määramispiir	Sobiv	Liiga kõrge	Sobiv	Liiga kõrge	Liiga kõrge
Analüüsi kiirus	Kiire	Kiire	Suhteliselt kiire	Aeglane	Aeglane
<i>At-line</i> mõõtmine	Sobiv	Sobiv	Ei sobi	Ei sobi	Ei sobi
Märkused			Argooni kulu		

5 KOKKUVÕTE

Analüüsimetoodika väljatöötamine kolme lantanoidi lahutusprotsessi monitoorimiseks

Antud töö raames viidi läbi kromatograafiline mudellahutamine kolme lantanoidi (samaarium, euroopium, gadoliinium) eraldamiseks ning katsetati mitmeid meetodeid (LIBS, XRF, ICP-MS, UV-Vis reagentiga ja ilma) lantanoidide operatiivseks määramiseks kogutud fraktsioonidest. Selgus, et katsetatud analüüsimetoditest on lahutamise monitoorimiseks kõige sobivamad UV-Vis komplekseeriva reagentiga (arsenazo III meetod) ja ICP-MS analüüs.

Arsenazo III meetodi rakendamiseks arendati kirjanduses leidunud metoodikate põhjal elueerimisega paralleelselt kasutatav lihtne, stabiilne ja kiire metoodika lahutusprotsessi jälgimiseks. Kuna arsenazo III meetodiga saab mõõtmisi teostada voolutamise samaaegselt (*at-line*), sobib meetod proovide esialgseks analüüsiks ning võimaldab detekteerida protsessi lõpu, mil kogu analüüt on elueerunud. Meetodi kasutamine on odav ning baseerub UV-Vis fotomeetrial, mis muudab selle rakendamise lihtsaks.

Reagent arsenazo III ei ole lantanoidide suhtes selektiivne, seega on võimalik lahutuse täpsemaks voolutamisejärgseks kontrolliks kasutada ICP-MS analüüsi. Suures plaanis saadi nende kahe meetodiga kokkulangevad tulemused. ICP-MS on suuremas mahus teostamisel üpris kallid suure argoonikulu tõttu, seega sobib meetod just vajaduspõhiseks kolonni efektiivsuse kontrolliks. Rutiinse analüüsi saab aga läbi viia arsenazo III meetodiga.

Käesoleva töö raames mõõdeti üle ka viimati 1958. aastal avaldatud kolme uuritud lantanoidi neeldumisspektrid UV-Vis alas ja arvutati üle intensiivsemate piikide neeldumiskoefitsiendid. Saadud tulemused on kirjandusega kokkulangevad. Ühtlasi on vastavate ioonide spektrid nüüd olemas digitaalsel kujul.

Töö käigus püüti ka parandada kasutusel olnud lahutusprotsessi eluendi koostise muutmisega, kuid need katsed ei andnud veel tulemusi. Kuid tänu käesolevas töös välja arendatud metoodikale on edasine lahutusprotsessi jälgimine aga lihtne ja odav ning on võimalik saada kiire tagasiside elueerimisprotsessis läbiviidavatele muudatustele.

Seega saavutati töö alguses püstitatud eesmärk ja leiti sobivad meetodid lantanoidide lahutusprotsessi monitoorimiseks.

6 SUMMARY

Developing a Method for Monitoring the Separation Process of Three Lanthanides

In the present study, a chromatographic model separation of three lanthanides (samarium, europium, gadolinium) was carried out and several methods (LIBS, XRF, ICP-MS, UV-Vis with and without a complexing agent) were tested with an attempt to find rapid analysis method of lanthanides in collected fractions.

ICP-MS analysis and UV-Vis with complexing agent (arsenazo III) appeared to be the methods of choice for the task.

A simple and inexpensive UV-Vis based method utilizing arsenazo III as complexing agent was developed based on methods described in literature. Arsenazo III method has suitable limit of determination and enables to perform the analysis at-line, therefore it's suitable for an initial determination of lanthanide ions and enables to detect the end of the elution process. As the arsenazo III reagent is not selective towards lanthanides, further analysis of fractions can be carried out using ICP-MS method. These two methods were applied for analysis of a model separation and the results were in general agreement. Agreement of results of arsenazo III method with higher level ICP-MS measurements in a way validates the arsenazo III method.

ICP-MS is rather expensive when many samples must be analyzed due to the high cost of argon gas needed for the analysis. For that reason, the method could be used on as-needed-basis analysis to check the effectiveness of separation. However, the routine at-line analysis can be carried out with the arsenazo III method.

During the study, the UV-Vis spectra of the 3 lanthanides were remeasured. Also, absorption coefficients corresponding to the most prominent absorption maxima were recalculated. The results obtained are in agreement with literature values. Thus, the respective ions' spectra are now available in digital form.

Furthermore, an attempt to improve the separation process of the lanthanides was made by varying the concentration of the eluent, but these experiments did not yield the desired results. However, the method developed in this study facilitates simple and inexpensive analysis to monitor the separation process. Thus, the goal set for the current study was met and suitable methods for monitoring the separation process were developed.

7 KASUTATUD KIRJANDUS

1. Karik, H. *Leiutised ja avastused keemias*; Kirjastus Ilo, 2009.
2. Marczenko, Z. *Separation and Spectrophotometric Determination of Elements*; Ellis Horwood series in analytical chemistry; E. Horwood ; Halsted Press: Chichester : New York, 1986.
3. Cotton, S. A. *Lanthanide and Actinide Chemistry*; Inorganic chemistry; Wiley: Chichester, England ; Hoboken, NJ, 2006.
4. Karik, H.; Truus, K. *Elementide keemia*; Kirjastus Ilo, 2003.
5. USGS Minerals Information: Rare Earths; https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/rare_earths/ viimati alla laetud 21.05.2017.
6. Petersell, V.; Shtokalenko, M.; Täht-Kok, K.; Talpas, A. Kirde-Eesti tööstuspiirkonna pinnase (muldade) keskkonnaseisundi uuringute aruanne. 2013.
7. Binnemans, K.; Jones, P. T. Rare Earths and the Balance Problem. *J. Sustain. Metall.* **2015**, 1 (1), 29–38.
8. McGill, I. Rare Earth Elements. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Ed.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, 2000.
9. REWAS 2016. *Towards Materials Resource Sustainability*; Kirchain, R. E., Blanpain, B., Meskers, C., Olivetti, E., Apelian, D., Howarter, J., Kvithyld, A., Mishra, B., Neelameggham, N. R., Spangenberg, J., Eds.; Springer International Publishing: Cham, 2016.
10. Gupta, C. K.; Krishnamurthy, N. *Extractive Metallurgy of Rare Earths*; CRC Press: Boca Raton, Fla, 2005.
11. Knutson, H.-K.; Max-Hansen, M.; Jönsson, C.; Borg, N.; Nilsson, B. Experimental Productivity Rate Optimization of Rare Earth Element Separation through Preparative Solid Phase Extraction Chromatography. *J. Chromatogr. A* **2014**, 1348, 47–51.
12. Ojala, F.; Max-Hansen, M.; Kifle, D.; Borg, N.; Nilsson, B. Modelling and Optimisation of Preparative Chromatographic Purification of Europium. *J. Chromatogr. A* **2012**, 1220, 21–25.
13. Max-Hansen, M.; Ojala, F.; Kifle, D.; Borg, N.; Nilsson, B. Optimization of Preparative Chromatographic Separation of Multiple Rare Earth Elements. *J. Chromatogr. A* **2011**, 1218 (51), 9155–9161.
14. Morais, C. ; Ciminelli, V. S. . Recovery of Europium by Chemical Reduction of a Commercial Solution of Europium and Gadolinium Chlorides. *Hydrometallurgy* **2001**, 60 (3), 247–253.
15. Sayed, S.; Rabie, K.; Salama, I. Studies on Europium Separation from a Middle Rare Earth Concentrate by in Situ Zinc Reduction Technique. *Sep. Purif. Technol.* **2005**, 46 (3), 145–154.
16. Jelinek, L.; Wei, Y.; Arai, T.; Kumagai, M. Selective Eu(III) Electro-Reduction and Subsequent Separation of Eu(II) from Rare Earths(III) via HDEHP Impregnated Resin. *Solvent Extr. Ion Exch.* **2007**, 25 (4), 503–513.
17. Schwantes, J. M.; Sudowe, R.; Nitsche, H.; Hoffman, D. C. Applications of Solvent Extraction in the High-Yield Multi-Process Reduction/Separation of Eu from Excess Sm. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **2008**, 276 (2), 543–548.

18. Jelinek, L.; Wei, Y.; Arai, T.; Kumagai, M. Study on Separation of Eu(II) from Trivalent Rare Earths via Electro-Reduction and Ion Exchange. *J. Alloys Compd.* **2008**, *451* (1–2), 341–343.
19. Skoog, D. A.; Leary, J. J. *Principles of Instrumental Analysis*, 4. ed.; Saunders golden sunburst series; Saunders College Publ: Fort Worth, 1992.
20. Stewart, D. C.; Kato, D. Analysis of Rare Earth Mixtures by Recording Spectrophotometer. *Anal. Chem.* **1958**, *30* (2), 164–172.
21. Rodionova, O. Y.; Tikhomirova, T. I.; Pomerantsev, A. L. Spectrophotometric Determination of Rare Earth Elements in Aqueous Nitric Acid Solutions for Process Control. *Anal. Chim. Acta* **2015**, *869*, 59–67.
22. Shi, Y.; Eyring, E. M.; Eldik, R. van. Kinetic Analysis of the Complexation of Aqueous lanthanide(III) Ions by Arsenazo III. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, No. 6, 967–974.
23. Rowatt, E.; Williams, R. J. P. The Interaction of Cations with the Dye Arsenazo III. *Biochem. J.* **1989**, *259* (1), 295–298.
24. Matharu, K.; Mittal, S. K.; Ashok Kumar, S. K.; Sahoo, S. K. Selectivity Enhancement of Arsenazo(III) Reagent towards Heavier Lanthanides Using Polyaminocarboxylic Acids: A Spectrophotometric Study. *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.* **2015**, *145*, 165–175.
25. Alimarin, I. P.; Sawin, S. B. Application of Arsenazo III and Other Azo-Compounds in the Photometric Determination of Certain Elements. *Pure Appl. Chem.* **1966**, *13* (4).
26. Ivanov, V. M.; Ermakova, N. V. Optical and Chromaticity Characteristics of Arsenazo III Complexes of Rare-Earth Elements. *J. Anal. Chem.* **2001**, *56* (6), 519–523.
27. Preston, J. S.; du Preez, A. C. The Separation of Europium from a Middle Rare Earth Concentrate by Combined Chemical Reduction, Precipitation and Solvent-Extraction Methods. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **1996**, *65* (1), 93–101.
28. Igarashi, S.; Takahashi, A.; Ueki, Y.; Yamaguchi, H. Homogeneous Liquid–liquid Extraction Followed by X-Ray Fluorescence Spectrometry of a Microdroplet on Filter-Paper for the Simultaneous Determination of Small Amounts of Metals. *The Analyst* **2000**, *125* (5), 797–798.
29. Watanabe, H. Determination of Trace Metals in Water Using X-Ray Fluorescence Spectrometry. *Talanta* **1972**, *19* (11), 1363–1375.
30. Ultra-low (ppb) quantitative analysis using UltraCarry method for river water standard JAC0032 / Rigaku - X-ray analytical instrumentation; <https://www.rigaku.com/en/products/xrf/primus2/app009> viimati uuendatud 21.05.2017.
31. Sharmin. Rare Earth Elements and Geochemical Partitioning of Zn and Pb in Sediments of an Urban River. *Am. J. Environ. Sci.* **2010**, *6* (5), 406–415.
32. Kim, T.; Li, C.-T. Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. In *Advanced Aspects of Spectroscopy*; Akhyar Farrukh, M., Ed.; InTech, 2012.
33. St-Onge, L.; Kwong, E.; Sabsabi, M.; Vadas, E. B. Rapid Analysis of Liquid Formulations Containing Sodium Chloride Using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. *J. Pharm. Biomed. Anal.* **2004**, *36* (2), 277–284.
34. Lin, Q.; Wei, Z.; Xu, M.; Wang, S.; Niu, G.; Liu, K.; Duan, Y.; Yang, J. Laser-Induced Breakdown Spectroscopy for Solution Sample Analysis Using Porous Electrospun Ultrafine Fibers as a Solid-Phase Support. *RSC Adv.* **2014**, *4* (28), 14392.
35. Dockery, C. R.; Pender, J. E.; Goode, S. R. Speciation of Chromium via Laser-Induced Breakdown Spectroscopy of Ion Exchange Polymer Membranes. *Appl. Spectrosc.* **2005**, *59* (2), 252–257.
36. Xiu, J.; Zhong, S.; Hou, H.; Lu, Y.; Zheng, R. Quantitative Determination of Manganese in Aqueous Solutions and Seawater by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) Using Paper Substrates. *Appl. Spectrosc.* **2014**, *68* (9), 1039–1045.

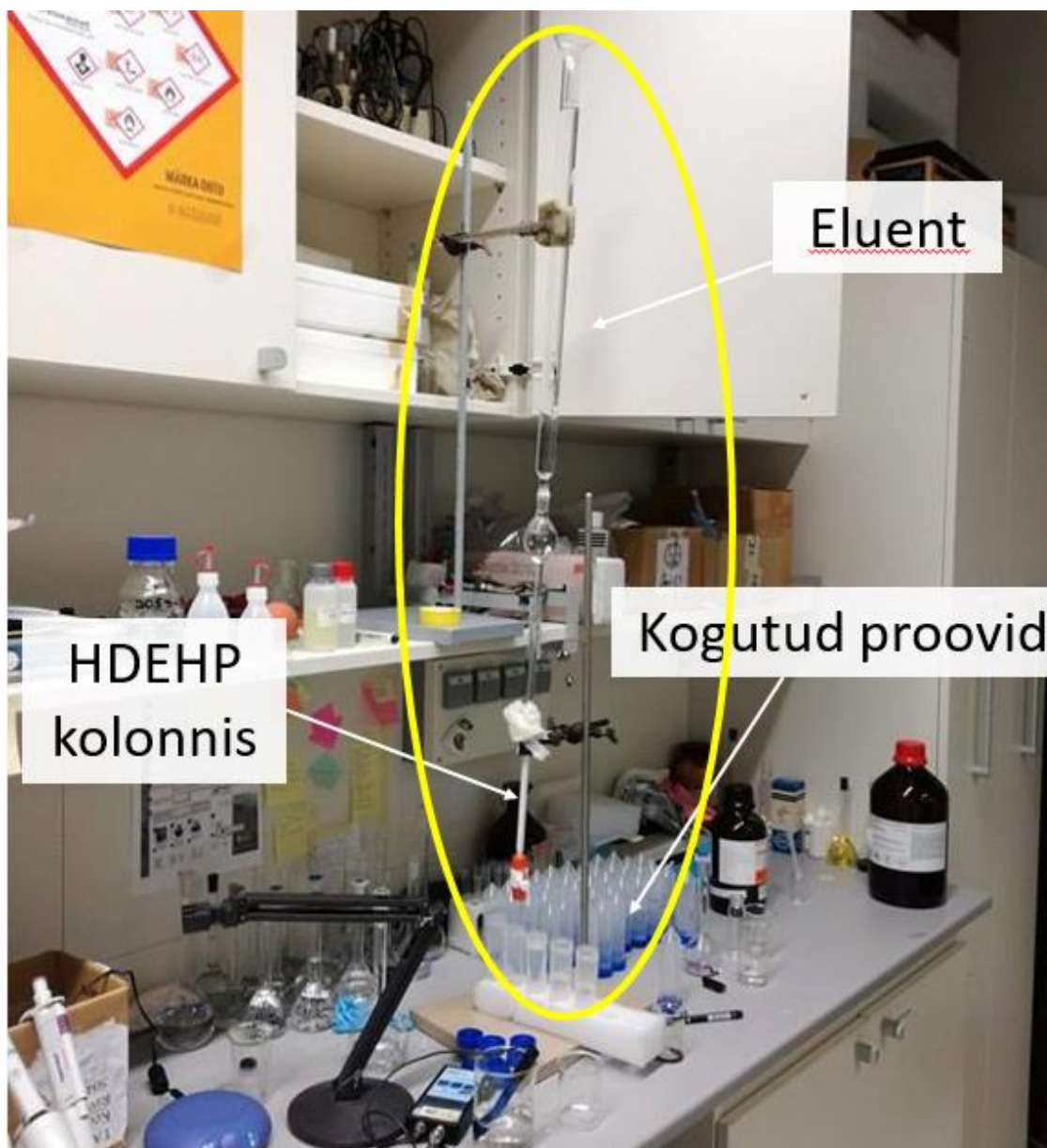
37. Cáceres, J. O.; Tornero López, J.; Telle, H. H.; González Ureña, A. Quantitative Analysis of Trace Metal Ions in Ice Using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* **2001**, *56* (6), 831–838.
38. Díaz Pace, D. M.; D'Angelo, C. A.; Bertuccelli, D.; Bertuccelli, G. Analysis of Heavy Metals in Liquids Using Laser Induced Breakdown Spectroscopy by Liquid-to-Solid Matrix Conversion. *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* **2006**, *61* (8), 929–933.
39. Alamelu, D.; Sarkar, A.; Aggarwal, S. K. Laser-Induced Breakdown Spectroscopy for Simultaneous Determination of Sm, Eu and Gd in Aqueous Solution. *Talanta* **2008**, *77* (1), 256–261.
40. Rabie, K. A. A Group Separation and Purification of Sm, Eu and Gd from Egyptian Beach Monazite Mineral Using Solvent Extraction. *Hydrometallurgy* **2007**, *85* (2–4), 81–86.
41. Uhrovčík, J.; Gyeváthová, M.; Lesný, J. POSSIBILITY OF THE SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF EUROPIUM BY MEANS OF ARSENAZO III. *Nova Biotechnol. Chim.* **2013**, *12* (2).
42. Kramida, A.; Ralchenko, Y.; Reader, J.; ja NIST ASD Team. Kramida, A.; Ralchenko, Y.; Reader, J.; ja NIST ASD Team. *NIST Atomic Spectra Database (ver. 5.3)*; <http://physics.nist.gov/asd> viimati uuendatud 22.05.2017.
43. Gondal, M. A.; Khalil, A. A. I. Effect of Ambient Conditions on Laser-Induced Breakdown Spectra. *Laser Phys.* **2012**, *22* (12), 1771–1779.

8 TÄNUAVALDUSED

Töö autor avaldab tänu Peeter Parisele füüsika instituudist abi osutamise eest LIBS mõõtmiste teostamisel ning Martin Vilbastele Karl-Fischeri tiitrimise teostamise eest. Suured tänusõnad lähevad ka Päärn Paistele ja Jaan Aruväljale geoloogia osakonnast, kelle abiga viidi läbi ICP-MS ja XRF analüüsid. Autor soovib tänada ka oma juhendajaid Irja Helmi ja Koit Herodest, kes olid igati innustavad ning toeks nii nõu kui jõuga ka kõige keerukamatel hetkedel.

9 LISAD

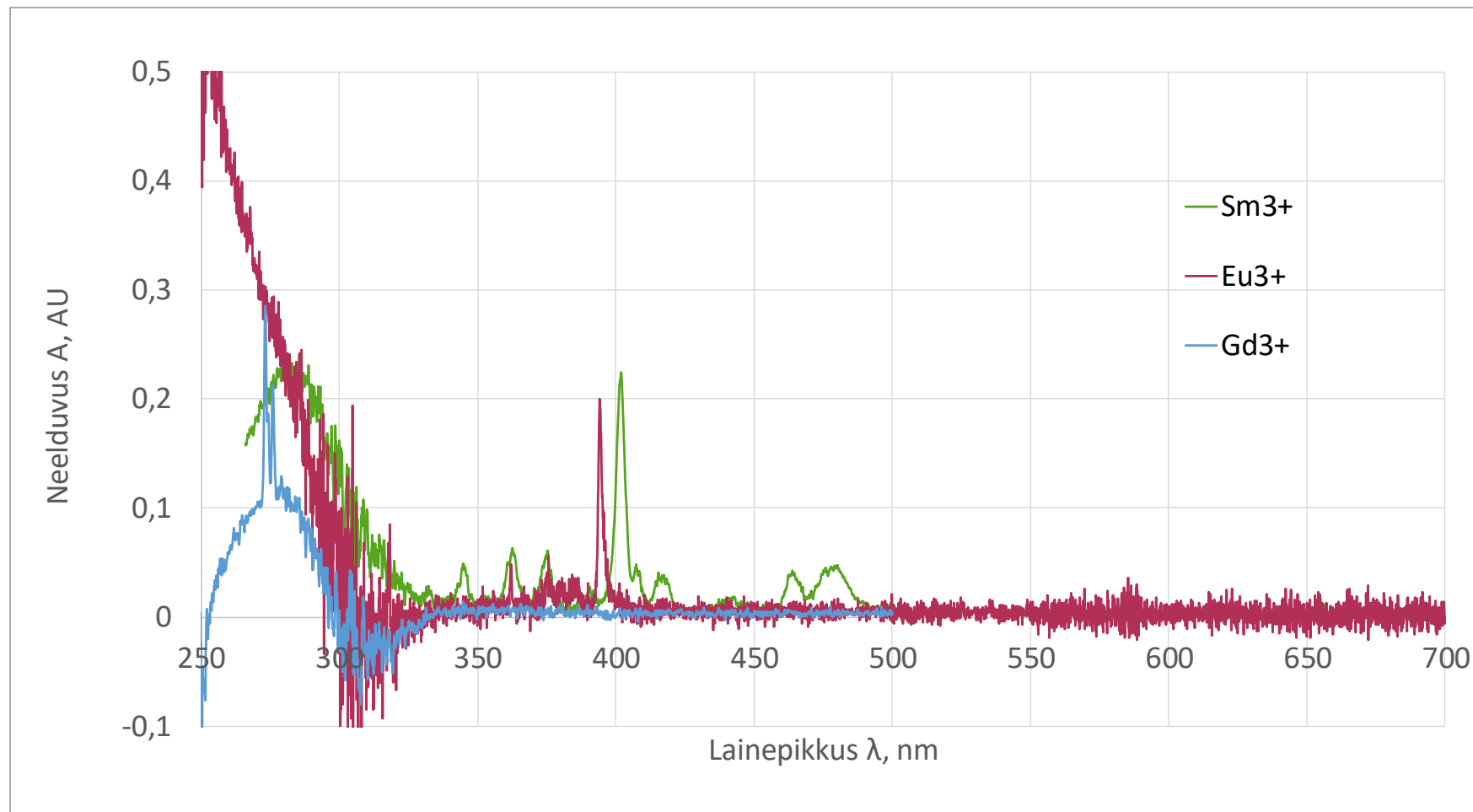
Lisa 1. Mudellahutamise protsess.



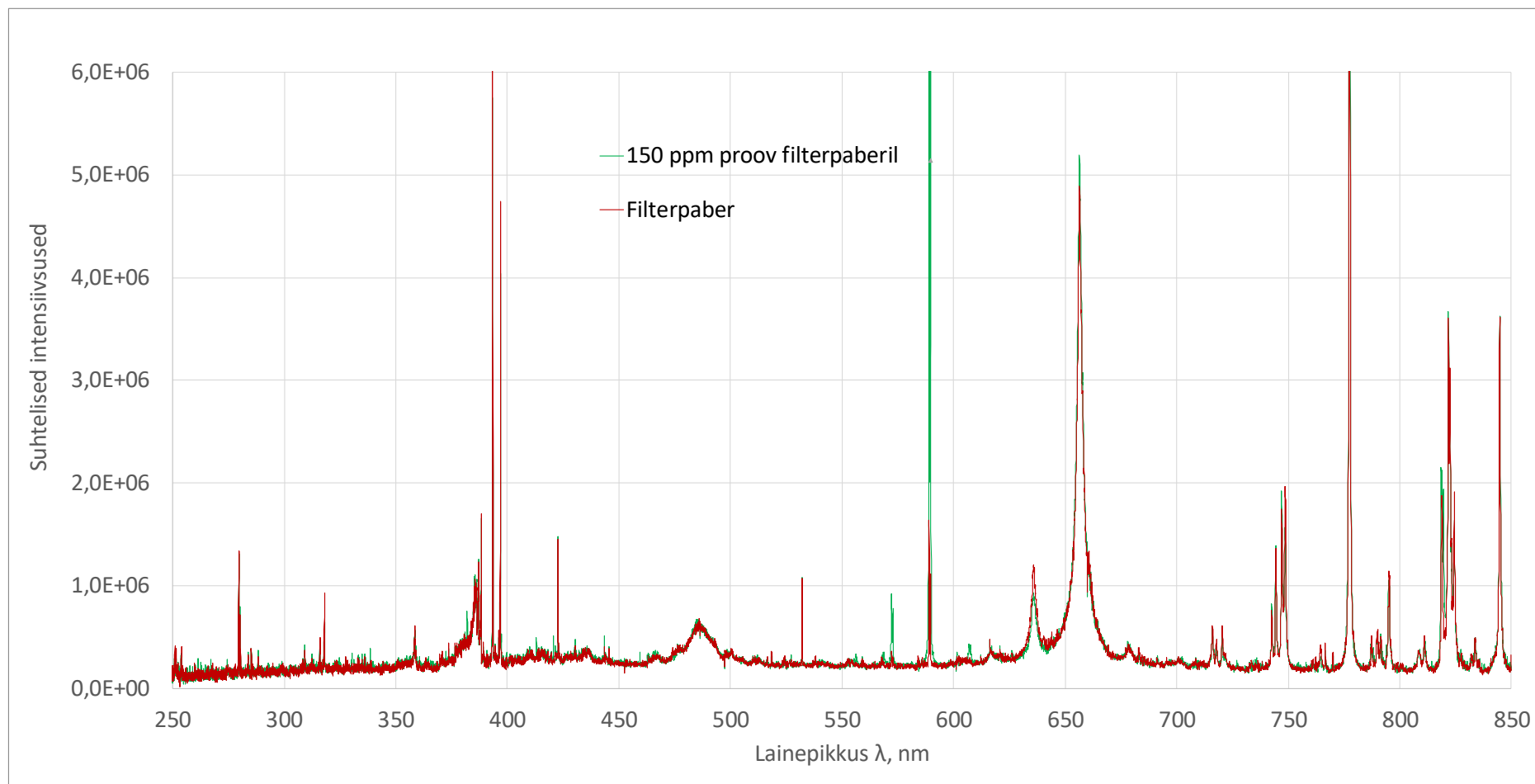
Lisa 2. Kogutud fraktsioonide metalliioonide sisalduse määramine fotomeetriliselt reagentiga arsenazo III.



Lisa 3. Sm^{3+} , Eu^{3+} ja Gd^{3+} 0,075 M lahuste (eluendis) UV-Vis neeldumisspektrid mõõdetuna lahutamisprotsessis kasutatud eluendi suhtes.



Lisa 4. 150 ppm proovi LIBS analüüsil saadud spekter.



Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Mari Kass,

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose „Analüüsimetoodika väljatöötamine kolme lantanoidi lahutusprotsessi monitoorimiseks“,

mille juhendajad on Koit Herodes ja Irja Helm,

- 1.1.reprodutseerimiseks säilitamise ja üldsusele kättesaadavaks tegemise eesmärgil, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace-is lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;
 - 1.2.üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tartu Ülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace'i kaudu kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.
2. olen teadlik, et punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.
 3. kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Tartus, **24.05.2017**